

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François LEGAY

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la dispersion dans les bandes d'absorption infrarouge de l'acide chlorhydrique gazeux.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 mai 1957 devant la Commission d'examen.

Mr R. LUCAS,

Mlle Y. CAUCHOIS

Mr P. BARCHEWITZ

Président.

Examineurs.

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **LEGAY.**

Prénom : **François.**

Date de la soutenance : 6 mai 1957

Numéro d'ordre : Série A 3017, N° 3889

1

LEGAY (François). — Contribution à l'étude de la dispersion dans les bandes d'absorption infrarouge de l'acide chlorhydrique gazeux. — Paris, Éditions de la Revue d'Optique, 1957, in-8°, 77 p., 36 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1957. Sér. A. 3017. N° 3889.

2

LEGAY (François). — Contribution à l'étude de la dispersion dans les bandes d'absorption infrarouge de l'acide chlorhydrique gazeux. — Paris, Éditions de la Revue d'Optique, 1957, in-8°, 77 p., 36 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1957. Sér. A. 3017. N° 3889.

3

LEGAY (François). — Contribution à l'étude de la dispersion dans les bandes d'absorption infrarouge de l'acide chlorhydrique gazeux. — Paris, Éditions de la Revue d'Optique, 1957, in-8°, 77 p., 36 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1957. Sér. A. 3017. N° 3889.

4

LEGAY (François). — Contribution à l'étude de la dispersion dans les bandes d'absorption infrarouge de l'acide chlorhydrique gazeux. — Paris, Éditions de la Revue d'Optique, 1957, in-8°, 77 p., 36 fig.

Th. Sc. Phys. Paris. 1957. Sér. A. 3017. N° 3889.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

François LEGAY

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la dispersion dans les bandes d'absorption infrarouge de l'acide chlorhydrique gazeux.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 mai 1957 devant la Commission d'examen.

M^r R. LUCAS,

M^{lle} Y. CAUCHOIS

M^r P. BARCHEWITZ

Président.

Examineurs.



Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*

3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres

PARIS (15^e)

1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen. J. PÉRÉS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	JUNG	T	Pétrographie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	WIEMANN	T	Chimie organique structurale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
JOB	T	Chimie générale.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	DESTOUCHES		Théories physiques.
GARNIER	T	Geometrie supérieure.	M. PRUVOST	T	Geologie.
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.	AMIEL	T	Chimie (P. C. B.).
LAUGIER	T	Physiologie générale.	HOGART	T	Mineralogie.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.).
HARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	MAY		Biologie animale (P. C. B.).
J. BOURCART	T	Geographie physique et Géologie dynamique.	CHOQUET	T	Calcul différent. et intégral.
PLANTFOL	T	Botanique.	FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.).
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	GUINIER	T	Physique (P. C. B.).
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JOST	T	Biologie (P. C. B.).
BOULIGAND	T	Application de l'Analyse à la Geometrie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
WYART	T	Minéralogie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
TEISSIER	T	Zoologie.	MALAVARD	T	Aviation.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
P. AUGER		Physique quantique et relativité.	NORMANT	T	Chimie (P. C. B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	BÉNARD	T	Chimie (P. C. B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	BUVAT		Botanique (E. N. S.).
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	DUGUÉ		Statistiques mathématiques.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	GÉLOSO		Chimie (S. P. C. N.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SOULAIAC	T	Psychophysiologie.
FAVARD	T	Mécanique générale.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du globe.	MARÉCHAL	T	Optique théor. et appliquée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	CHADEFAUD		Botanique.
P. DRACH	T	Zoologie.	DESTRIAU		Physique (M.P.C.).
KASTLER	T	Physique.	M ^{lle} LE BRETON		Physiologie générale.
EPHRUSI	T	Génétique.	SALEM		Mathématiques générales.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.).	DEVILLERS		Anat. & Histol. comparées.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	FRANÇON		Physique (M. P. C.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
ARNULF	T	Optique appliquée.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
M. MORAND	T	Physique.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
SOLEILLET	T	Physique.	E. ROCH		Géologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SCHATZMANN		Astrophysique.
DANJON	T	Astronomie.	TERMIER	T	Paléontologie stratigraph.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	JOLIO	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	LENNUIER		Physique (P. C. B.).
PETIT	T	Biologie maritime.	RIZET		Génétique.
QUENRY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.
GALLIEN	T	Embryologie.	DIXMIER		Mathématiques (M. P. C.).
EICHORN	T	Biologie végétale (P. C. B.).	SOUCHAY		Chimie (P. C. B.).
DE CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.).	AIGRAIN		Physique (P. C. B.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	BRUSSET		Chimie (P. C. B.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	M. LEVY		Physique théorique.
AUDUBERT	T	Electrochimie.	LENORMANT		Physiologie.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.
GRIVET	T	Radioélectricité.	M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P. C. B.).
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	PIAUX		Chimie (P. C. B.).
THURY	T	Mécanique appliquée.	BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	LEDERER		Chimie biologique.
QUELET	T	Chimie organique.	M ^{me} DUBREIL		Mathématiques.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	JACOTIN		Mathématiques (E. N. S.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	M ^{me} LELONG		Géologie (S. P. C. N.).
			FERRAND		Physique (M. P. C.).
			BELLAIN		Chimie.
			COTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
			DUBOIS J.		Mécanique des fluides.
			LAMOTTE		Chimie (P. C. B.).
			LE ROLLAND		
			MICHEL		

Secrétaire Général C. MONIER.

A MA MÈRE

A MA FEMME



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur le Professeur P. BARCHEWITZ

Hommage de respectueuse reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DISPERSION DANS LES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX

PAR

François LEGAY

SOMMAIRE. — *La dispersion de l'indice de réfraction dans les bandes de vibration de l'acide chlorhydrique est étudiée des points de vue expérimental et théorique.*

Un interféromètre du type Michelson a été mis au point pour permettre de mesurer l'indice des gaz en infrarouge entre 1 et 6 μ , environ et a été couplé avec un spectrographe à réseau. A l'aide de ce dispositif, nous avons pu mesurer la dispersion dans la bande fondamentale de vibration à 3,4 μ de l'acide chlorhydrique, résolue en sa structure fine de rotation, et au voisinage d'une des raies les plus intenses de la bande première harmonique, à 1,7 μ .

Afin d'interpréter ces résultats expérimentaux nous avons utilisé la théorie quantique de la dispersion et les théories des intensités des bandes des molécules diatomiques, en suivant particulièrement les résultats obtenus par R. Herman et ses collaborateurs depuis 1954. Ces théories sont exposées avec quelques détails et leur application à nos résultats nous a permis de déterminer les éléments de matrice vibrationnelle du moment dipolaire électrique de H-Cl pour les transitions 0-1 et 0-2. De plus la grandeur de l'influence de l'interaction vibration-rotation sur les intensités des raies a été déterminée et la valeur des coefficients des premiers termes du développement du moment dipolaire au voisinage de la distance internucléaire a pu être trouvée avec, semble-t-il, une assez bonne approximation.

INTRODUCTION

Les mesures de dispersion dans les bandes infrarouges de vibration-rotation des gaz présentent un double intérêt. Elles permettent, d'une part, de vérifier la validité des formules quantiques de dispersion dans le domaine des vibrations moléculaires et, d'autre part, de déterminer les valeurs des carrés des éléments de matrice vibrationnelle du moment dipolaire électrique, avec une précision vraisemblablement supérieure à celle obtenue par la mesure des intensités des bandes d'absorption.

La théorie des intensités des bandes des molécules diatomiques a récemment fait de grands progrès, surtout grâce aux travaux de Herman, Shuler et Wallis, et a mis en évidence l'intérêt de mesurer les intensités de chaque raie d'une bande de vibration, plutôt que l'intensité globale de toute la bande. En particulier, l'étude de l'influence de l'interaction vibration-rotation sur la répartition des intensités des raies dans une bande de vibration permet de déterminer le signe des éléments de matrice du moment dipolaire électrique et peut apporter de précieuses indications sur l'allure de la variation du moment dipolaire en fonction de la distance interatomique. Les mesures de dispersion permettent de déterminer l'intensité de chaque raie prise isolément, à condition de pouvoir tracer la courbe de dispersion au voisinage de chaque raie de façon que la contribution de la raie

envisagée à l'intensité de la dispersion soit prépondérante par rapport aux contributions des autres raies. Cette condition exige l'utilisation d'un spectrographe dont le pouvoir de résolution est suffisamment grand pour analyser la structure rotationnelle d'une bande de vibration. Or, jusqu'à présent, toutes les mesures de dispersion ont été faites en utilisant des spectrographes de pouvoir de résolution insuffisant et la dispersion entre les raies d'une bande de vibration-rotation n'a pu encore être mesurée, à notre connaissance.

A l'aide d'un spectrographe à réseau, de grand pouvoir de résolution, et en appliquant une méthode interférométrique de mesure d'indice, nous nous sommes proposé d'étudier la dispersion entre les raies de la bande fondamentale et de la bande première harmonique de l'acide chlorhydrique gazeux.

Dans un premier chapitre, nous rappelons les théories que nous avons utilisées pour l'interprétation des résultats expérimentaux : théories de la dispersion, calculs des fréquences et des éléments de matrice du moment dipolaire relatifs aux raies des bandes de vibration des molécules diatomiques.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons l'appareillage mis au point et nous exposons le principe des méthodes de mesure avec des indications sur la précision que l'on peut espérer et sur l'influence de l'absorption et de la largeur des fentes du spectrographe.

Le troisième chapitre traite des résultats expérimentaux, de la vérification des théories et de leurs applications.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Infrarouge du P. C. B., sous la direction de M^r le Professeur Barchewitz. Je le prie de trouver ici l'expression de ma très vive gratitude pour l'aide matérielle et morale dont il m'a fait bénéficier et les conseils précieux qu'il m'a prodigués. Je prie M^r le Doyen Cabannes d'accepter l'expression de ma reconnaissance très respectueuse pour l'attention qu'il a bien voulu porter à ce travail. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M^r le Professeur Lucas pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches. M^{lle} Cauchois, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a bien voulu s'intéresser à mon travail et m'a constamment prodigué des encouragements : qu'elle veuille bien agréer l'hommage de ma gratitude. Je remercie vivement M^r Amat, Maître de Recherches, pour les conseils et l'aide amicale que j'ai trouvés auprès de lui. Mes remerciements vont également à M^r le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qui m'a été accordée. Je tiens à remercier mes camarades du laboratoire pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

I. Rappel de résultats théoriques

Dans ce chapitre, essentiellement bibliographique, nous avons tenté d'exposer l'ensemble des théories dont nous nous sommes servi pour interpréter nos résultats expérimentaux. Il se divise en trois paragraphes : théorie de la dispersion, fréquences de vibration-rotation des molécules diatomiques et éléments de matrice du moment dipolaire électrique.

Toutes les théories que nous avons utilisées reposent sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Les calculs sont conduits à l'aide d'approximations

qu'il ne faut pas perdre de vue dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Aussi il nous a paru nécessaire de faire un exposé assez complet, d'autant plus que les questions traitées ici sont disséminées dans la littérature et qu'il peut être utile d'en avoir une vue d'ensemble.

Le troisième paragraphe est consacré à des calculs dont nous avons déjà exposé le principe [13]. Il nous a paru utile de les reprendre plus en détail.

1. Théorie de la dispersion dans les gaz. — 1. Théories classiques. — Dans un milieu parfaitement transparent, le champ électrique d'une onde plane se propageant suivant un axe Ox s'écrit

$$\vec{E} = \vec{A} e^{i\omega \left(t - \frac{n}{c} x\right)},$$

où $n = c/v$ et où v est la vitesse de phase de l'onde. Cette dernière relation peut servir à définir l'indice de réfraction n du milieu transparent.

Dans un milieu absorbant non diffusant, l'expérience montre que l'énergie lumineuse est absorbée suivant une loi exponentielle. Il est commode d'introduire un indice de réfraction complexe défini par la relation

$$(I.1) \quad n = n_0 (1 - i\beta),$$

qui permet d'écrire l'équation du champ $\vec{E}$ sous la forme

$$\vec{E} = \vec{A} e^{-\omega\beta n_0 x/c} e^{i\omega \left(t - \frac{n_0}{c} x\right)};$$

β est appelé l'indice d'extinction. L'intensité de l'onde décroît suivant une loi en $\exp(-\alpha x)$ où $\alpha = 2\omega\beta n_0/c$; α est donc le coefficient d'absorption par unité de longueur de chemin parcouru.

Dans tout ce qui suit, il n'est tenu compte que des effets dipolaires électriques et non des effets quadripolaires électriques ou dipolaires magnétiques.

Notons que la définition élémentaire de l'indice de réfraction telle que nous venons de l'introduire et bien que conduisant à des résultats corrects, est très insuffisante. Il faut en effet examiner en détail la manière dont interfèrent les rayonnements issus des molécules. On trouvera un exposé très complet de ces questions dans l'ouvrage de L. Rosenfeld, *Théorie des électrons* [1].

La théorie classique, s'appuyant sur l'hypothèse de l'oscillateur harmonique amorti, conduit à l'expression suivante de l'indice complexe

$$(I.2) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \sum_k \frac{e_k^2}{m_k} \frac{1}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_k}.$$

En théorie classique, il semble naturel d'identifier les e_k avec la charge de l'électron et les m_k avec les masses des électrons et des noyaux constituant la molécule, mais cette formule ne représente bien les faits expérimentaux que si l'on donne aux e_k des valeurs inférieures à la charge e de l'électron. On pose $e_k^2/e^2 = f_k$ et la formule de dispersion s'écrit

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N e^2 \sum_k \frac{1}{m_k} \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_k};$$

f_k est appelé la force de l'oscillateur. La théorie classique est incapable de justifier l'introduction de ces termes.

Pour les gaz, le coefficient d'extinction β est souvent petit et, d'après (I.1),

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \simeq \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} - \frac{6 i \beta n_0^2}{(n_0^2 + 2)^2}$$

d'où la formule approchée

$$(I.3) \quad \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \simeq \frac{4 \pi}{3} N e^2 \sum_k \frac{f_k}{m_k} \frac{\omega_k^2 - \omega^2}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_k^2}$$

On peut montrer aisément que Γ_k est la largeur de la raie ω_k , définie comme étant la largeur à mi-hauteur. n_0 est très voisin de 1 pour les gaz, d'où

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \simeq \frac{2 (n_0 - 1)}{3}$$

et

$$(I.4) \quad n_0 - 1 \simeq 2 \pi N e^2 \sum_k \frac{f_k}{m_k} \frac{\omega_k^2 - \omega^2}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma_k^2}$$

ou, lorsque $|\omega_k - \omega| \gg \Gamma_k$,

$$(I.4') \quad n_0 - 1 \simeq 2 \pi N e^2 \sum_k \frac{f_k}{m_k} \frac{1}{\omega_k^2 - \omega^2}$$

Insuffisance des théories classiques. — Nous avons vu qu'il n'était pas possible d'interpréter la notion de force d'oscillateur dans le cadre de la mécanique classique et nous savons que les spectres moléculaires et atomiques ne s'interprètent convenablement qu'à l'aide de la mécanique quantique. Il serait arbitraire d'introduire dans une formule classique des fréquences d'absorption données par la théorie quantique. De plus, comme nous le verrons, la formule quantique contient des termes nouveaux qui donnent naissance au phénomène de « dispersion négative ».

2. Théories quantiques. — La formule quantique de la dispersion a été établie dès le début de la théorie des quanta par Kramers & Heisenberg [2] en utilisant le principe de correspondance. D'autres auteurs, et principalement Dirac [3], ont pu ensuite donner une démonstration beaucoup plus rigoureuse au moyen de la mécanique quantique. Cependant, même la théorie de Dirac n'est pas entièrement satisfaisante du point de vue quantique. En effet, après avoir calculé le coefficient de diffusion d'une molécule en interaction avec le rayonnement, il est nécessaire de revenir à la mécanique classique pour définir l'indice de réfraction et pour le relier au coefficient de diffusion.

Récemment, Neamtan [4, 5] a tenté de donner une définition quantique de l'indice de réfraction et a pu établir la formule de dispersion sans le secours des conceptions classiques.

Étant donnée l'importance de ces théories pour l'interprétation de nos résultats

expérimentaux, il ne semble pas inutile de rappeler les principaux points des démonstrations afin de mettre en évidence les hypothèses et les approximations que l'on est obligé de faire.

Toutes ces théories aboutissent à la même formule et font appel à la théorie quantique des champs. On montre [6] que l'hamiltonien d'un système composé de particules chargées en interaction avec le champ électromagnétique peut s'écrire

$$H = H_0 + H',$$

où H_0 est l'hamiltonien des particules et du champ seul, en l'absence d'interactions particules-champ, et où H' est l'hamiltonien traduisant les interactions entre le champ et les particules.

Dans la théorie de Dirac, on considère H' comme petit devant H et, par un calcul de perturbation du deuxième ordre, on en déduit le coefficient de diffusion φ dans l'élément d'angle solide $d\Omega$, qui s'écrit pour une molécule

$$(I.5) \quad \varphi d\Omega = \frac{8 \pi^2}{9 \hbar^2 c^2} \left| \sum_n \frac{\nu^2 \nu_{nn_0} |\mathbb{M}_{n_0 n}|^2}{\nu_{nn_0}^2 - \nu^2} \right|^2 (1 + \cos^2 \alpha) d\Omega,$$

où les symboles ont la signification suivante : $\hbar$ est la constante de Plank divisée par 2π , c la vitesse de la lumière, α l'angle entre les directions de la lumière incidente et de la lumière diffusée, ν la fréquence en cm^{-1} du rayonnement incident, $\mathbb{M}_{n_0 n}$ l'élément de matrice du moment dipolaire relatif à la transition $n_0 \rightarrow n$, n_0 et n désignant l'ensemble des nombres quantiques de l'état initial et de l'état final de la molécule, respectivement ; ν_{nn_0} est la fréquence en cm^{-1} donnée par

$$\nu_{nn_0} = (E_n - E_{n_0})/hc,$$

E_{n_0} et E_n étant les énergies de la molécule dans l'état n_0 et dans l'état n , respectivement.

La formule (I.5) n'est plus valable dans le cas de la résonance, c'est-à-dire quand ν tend vers une des valeurs ν_{nn_0} .

Toujours dans le cadre de la théorie quantique, Weisskopf & Wigner [7] ont introduit des effets d'amortissement et (I.5) est remplacé par

$$(I.6) \quad \varphi d\Omega = \frac{8 \pi^2}{9 \hbar^2 c^2} \left| \sum_n \frac{\nu^2 \nu_{nn_0} |\mathbb{M}_{n_0 n}|^2 (\nu_{nn_0}^2 - \nu^2)}{(\nu_{nn_0}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_n^2 \nu^2} \right|^2 (1 + \cos^2 \alpha) d\Omega,$$

où γ_n est la largeur de la raie correspondant à la fréquence ν_{nn_0} et est proportionnelle à la somme des inverses des durées de vie des niveaux n et n_0 .

Soit N_0 le nombre de molécules par unité de volume dans l'état n_0 . En négligeant les corrélations de phase entre les molécules, comme il est légitime de le faire dans le cas des gaz de faible concentration moléculaire, le coefficient de diffusion Φ par unité de volume s'écrit

$$(I.7) \quad \Phi = N_0 \varphi.$$

Par ailleurs, la théorie classique de la diffusion établit la relation suivante entre l'indice de réfraction réel n et le coefficient Φ (voir par exemple [1] p. 83) :

$$(I.8) \quad \Phi d\Omega = \frac{\pi^2}{2 N_0} \nu^4 \frac{(n^2 - 1)^2}{n} (1 + \cos^2 \alpha) d\Omega.$$

La comparaison des relations (I.5), (I.7) et (I.8) montre que

$$(I.9) \quad \frac{n^2 - 1}{\sqrt{n}} = \frac{8 \pi N_0}{3 h c} \sum_n \frac{\nu_{nn_0} |\mathbb{M}_{n_0 n}|^2}{\nu_{nn_0}^2 - \nu^2}.$$

Pour un gaz, n est toujours très voisin de 1,

$$\frac{n^2 - 1}{\sqrt{n}} \simeq 2 (n - 1),$$

d'où

$$(I.10) \quad n - 1 = \frac{4 \pi N_0}{3 h c} \sum_n \frac{\nu_{nn_0} |\mathbb{M}_{n_0 n}|^2}{\nu_{nn_0}^2 - \nu^2}.$$

Cette formule ne tient compte que des molécules dans l'état n_0 . Si N est le nombre total de molécules par unité de volume,

$$N_0 = \frac{N e^{-E_{n_0}/kT}}{\sum_{n_0} e^{-E_{n_0}/kT}}$$

et

$$n - 1 = \frac{4 \pi N}{3 h c \sum_{n_0} e^{-E_{n_0}/kT}} \sum_n \frac{\nu_{nn_0} |\mathbb{M}_{n_0 n}|^2 e^{-E_{n_0}/kT}}{\nu_{nn_0}^2 - \nu^2}.$$

Nous devons étendre la sommation sur toutes les molécules pour obtenir la formule de dispersion de Kramers :

$$(I.11) \quad n - 1 = \frac{4 \pi N}{3 h c \sum_{n_0} e^{-E_{n_0}/kT}} \sum_{n, n_0} \frac{\nu_{nn_0} |\mathbb{M}_{n_0 n}|^2 e^{-E_{n_0}/kT}}{\nu_{nn_0}^2 - \nu^2}.$$

Lorsqu'on tient compte de la résonance, cette formule devient, d'après (I.6),

$$(I.11') \quad n - 1 = \frac{4 \pi N}{3 h c \sum_{n_0} e^{-E_{n_0}/kT}} \sum_{n, n_0} \frac{\nu_{nn_0} |\mathbb{M}_{n_0 n}|^2 e^{-E_{n_0}/kT} (\nu_n^2 - \nu^2)}{(\nu_{nn_0}^2 - \nu^2)^2 + \gamma_n^2 \nu^2}.$$

Les formules quantiques de dispersion (I.11) et (I.11') sont analogues aux formules classiques (I.4) et (I.4') relatives à l'oscillateur harmonique, à condition de poser

$$f_k = \frac{8 \pi^2 c}{3 h} \frac{\nu_k m_k}{c^2} |\mathbb{M}_{n_0 k}|^2.$$

Ainsi la force d'oscillateur s'introduit d'une manière naturelle.

Il importe de remarquer que des termes apparaissent dans la formule quantique qui n'existent pas dans la formule classique. Les termes quantiques correspondant aux termes classiques sont ceux pour lesquels $\nu_{nn_0} > 0$, c'est-à-dire ceux pour lesquels $E_{n_0} < E_n$. Mais il existe des termes où $\nu_{nn_0} < 0$, lorsque $E_{n_0} > E_n$; ils donnent lieu au phénomène de dispersion négative qui n'est pas interprété par

la théorie classique. Ces termes négatifs n'interviennent de façon sensible que lorsque la population des états excités du système moléculaire est suffisamment grande.

Conditions de validité de la formule de dispersion. — Au cours de l'établissement de la formule de dispersion, de nombreuses hypothèses sont faites qu'il convient de discuter. Comme nous nous bornons au domaine infrarouge, le calcul de perturbation limité au second ordre est valable avec une très bonne approximation, puisque les photons en interaction avec les molécules sont de basse énergie.

On néglige par ailleurs les effets de moments quadripolaire électrique et dipolaire magnétique. Ils sont extrêmement faibles aux basses pressions. Ainsi les transitions quadripolaires électriques en spectrographie infrarouge n'ont pu être mises en évidence qu'en observant les gaz sous des épaisseurs de l'ordre de plusieurs kilomètres ([37] p. 279). Certaines transitions dipolaires, interdites à la pression atmosphérique, peuvent exister à très forte pression par suite des interactions moléculaires [38], mais nous ne nous sommes jamais placé dans de telles conditions.

Une hypothèse beaucoup plus discutable est celle de l'absence d'interaction entre les molécules. Les interactions peuvent se classer approximativement en deux catégories : interaction de rayonnement et chocs moléculaires.

Négliger les interactions de rayonnement revient à négliger l'action sur une molécule du champ électromagnétique provenant des autres molécules. On identifie donc le champ extérieur E_0 avec le champ E agissant sur une molécule, c'est-à-dire la susceptibilité χ avec la polarisabilité γ . On a donc la relation

$$\epsilon - 1 = 4\pi\gamma,$$

où ϵ est la constante diélectrique, au lieu de la relation correcte

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \gamma.$$

Cette approximation est valable tant que ϵ est très voisin de 1. Cela revient à garder le premier terme du développement suivant :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \simeq \frac{\epsilon - 1}{3} - \frac{(\epsilon - 1)^2}{9} + \dots$$

Le rapport du terme négligé au terme conservé est donc $(\epsilon - 1)/3$. Pour HCl pris dans les conditions normales dans le domaine infrarouge, il est d'environ 10^{-4} et est inférieur à la précision des mesures de dispersion.

L'effet de choc des molécules par agitation thermique est beaucoup plus délicat à discuter. Le fait de le négliger est certainement un point faible de la théorie quantique de la dispersion.

On peut admettre que les chocs subis par les molécules ont pour effet de réduire les durées de vie intrinsèques des niveaux d'énergie et on peut se contenter d'utiliser la formule (1.11') avec des largeurs de raie γ_n convenables. Il convient cependant de remarquer que la théorie de Weisskopf & Wigner n'est établie que dans le cas de molécules sans interaction, où l'amortissement des oscillateurs n'est dû qu'à la réaction du rayonnement émis sur la molécule elle-même. Il est vraisem-

blable que cette formule n'est qu'approchée si on l'utilise dans ce cas général, car il a été montré par la théorie (voir, par exemple [39]) et récemment mis en évidence expérimentalement sur les raies de vibration-rotation de HCl [40] que, par suite de l'effet des chocs, la forme des raies d'absorption s'écarte de la forme de Lorentz prévue par la théorie de l'oscillateur harmonique amorti. Il en est certainement de même pour la formule de dispersion. Malheureusement, il n'existe pas de théorie quantique de la dispersion qui tienne compte des chocs moléculaires et nous verrons que la précision de nos mesures n'a pas été suffisante pour montrer avec certitude une divergence entre la théorie et l'expérience.

Il reste enfin à examiner l'effet Doppler dont, également, il n'a pas été tenu compte. La largeur de raie due à l'effet Doppler est donnée par

$$\gamma = 7,16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm}^{-1}$$

où T est la température absolue et M le poids moléculaire. Pour HCl, à la température ordinaire, vers $3\,000 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma \simeq 0,006 \text{ cm}^{-1}$.

Aux pressions que nous avons utilisées, l'effet Doppler est complètement négligeable, compte tenu de la précision des mesures, devant l'importance de l'effet des chocs moléculaires.

2. Fréquences de vibration-rotation des molécules diatomiques. — Le calcul de la dispersion nécessite l'évaluation des éléments de matrice $\mathbb{U}_{nn'}$ et des fréquences ν_n qui interviennent dans la formule de Kramers. Nous rappellerons dans ce paragraphe les théories qui permettent de calculer les fréquences des raies de vibration-rotation des molécules diatomiques et, dans le paragraphe suivant, nous donnerons des indications sur l'évaluation des éléments de matrice.

Le problème de l'étude du mouvement d'une molécule consiste à rechercher les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien de la molécule, qui ne sont autres que les valeurs de l'énergie des états stationnaires du système moléculaire.

Tout revient à résoudre l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H} \psi = E \psi,$$

où $\mathcal{H}$ est l'opérateur hamiltonien, ψ la fonction d'onde et E l'énergie de la molécule seule.

Born & Oppenheimer [8] ont montré que, lorsque les mouvements des noyaux restent faibles par rapport aux distances internucléaires, il est possible avec une très bonne approximation de séparer le mouvement des électrons du mouvement des noyaux.

Dans le cas des molécules diatomiques, van Vleck [9] a effectué cette séparation en tenant compte du spin des électrons. En négligeant certains termes d'interaction entre le moment angulaire électronique et le mouvement des noyaux, qui n'apparaissent que comme une perturbation du second ordre, l'équation de Schrödinger se sépare en trois équations, correspondant respectivement au mouvement des électrons, à la vibration des noyaux et à la rotation de la molécule. Désignons par θ et φ les angles polaire et azimutal fixant la direction de l'axe internucléaire par rapport à un trièdre fixe dans l'espace, par r la distance internucléaire et par x l'ensemble des coordonnées des électrons.

La fonction d'onde totale s'écrit

$$\psi = \psi_e(x, r) \mathcal{R}(r) \mathcal{L}(\theta, \varphi),$$

où $\psi_e(x, r)$ est la fonction d'onde électronique, $\mathcal{R}(r)$ la fonction d'onde vibrationnelle et $\mathcal{L}(\theta, \varphi)$ la fonction d'onde rotationnelle.

Les équations relatives à la vibration des noyaux et à la rotation de la molécule s'écrivent

$$(I.12 a) \quad \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + 2 \frac{\mu}{\hbar^2} [E - E_{\text{rot}} + U(r)] \right\} \mathcal{R}(r) = 0,$$

$$(I.12 b) \quad \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - i \lambda \cos \theta \right)^2 + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} E_{\text{rot}} \right\} \mathcal{L}(\theta, \varphi) = 0,$$

où E est l'énergie totale, $U(r)$ l'énergie potentielle des noyaux, c'est-à-dire l'énergie électronique obtenue par résolution de l'équation d'onde du mouvement des électrons dans laquelle r intervient comme paramètre. λ est le nombre quantique de la composante du moment angulaire électronique sur l'axe internucléaire et μ la masse réduite définie par

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2},$$

où M_1 et M_2 sont les masses des deux atomes.

L'équation (I.12 b) n'est autre que l'équation de la toupie symétrique résolue par Rademacher & Reiche [10], ainsi que par Kronig & Rabi [11], dans le cas particulier où le moment d'inertie par rapport à l'axe de la toupie est nul et où le nombre quantique K de la composante du moment angulaire des noyaux sur l'axe de la toupie est remplacé par λ . Les niveaux d'énergie de rotation sont donnés par

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2 \mu r^2} [J(J+1) - \lambda^2],$$

où J est le nombre quantique de rotation ($J=0, 1, 2, \dots$) avec la condition $J \geq |\lambda|$.

Les fonctions d'onde de rotation dépendent de J , λ et également du nombre quantique magnétique M avec la condition $|M| \leq J$. Chaque niveau d'énergie est donc $2J+1$ fois dégénéré, à condition de ne pas tenir compte du spin nucléaire, qu'il n'est nécessaire de prendre en considération que dans le cas des molécules homonucléaires.

Dans les conditions ordinaires, presque toutes les molécules se trouvent dans l'état électronique fondamental Σ , pour lequel $\lambda = 0$. A moins d'indication contraire, nous n'envisagerons dans la suite que ce cas.

L'équation radiale de vibration (I.12 a) s'écrit alors

$$(I.13) \quad \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2 \mu r^2} + U(r) \right] \right\} \mathcal{R}(r) = 0.$$

L'interaction vibration-rotation se traduit par la présence du terme

$$\hbar^2 J(J+1)/2\mu r^2$$

qui joue le rôle d'une fonction potentielle répulsive et représente l'action de la force centrifuge.

En général, il est impossible de résoudre l'équation d'onde des électrons et, de ce fait, la forme analytique de $U(r)$ n'est pas connue. Pour résoudre l'équation (I.13) on se donne à priori une fonction $U(r)$ dont la forme analytique paraît convenable et qui dépend d'un certain nombre de constantes ajustables. La résolution de l'équation fournit les niveaux d'énergie, donc les fréquences d'absorption ou d'émission de la molécule, et permet, par comparaison à l'expérience, de déterminer ces constantes. La méthode de résolution consiste à choisir une fonction potentielle $U(r)$ telle que l'équation

$$(I.14) \quad \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - U(r)] \right\} \mathcal{R}(r) = 0$$

puisse se résoudre rigoureusement. On introduit ensuite le terme de rotation $\hbar^2 J(J+1)/2\mu r^2$ et éventuellement des termes corrigeant la fonction potentielle, que l'on traite comme des perturbations faibles. Posons

$$\mathcal{R}(r) = \frac{\mathcal{J}(r)}{r}.$$

L'équation (I.13) s'écrit

$$(I.15) \quad \frac{d^2 \mathcal{J}}{dr^2} + \left\{ -\frac{J(J+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E + U(r)] \right\} \mathcal{J}(r) = 0.$$

1. Développement en série de l'énergie potentielle. — Dunham [12] a traité le problème en développant l'énergie potentielle et le terme de rotation en série au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre r_e :

$$(I.16) \quad \frac{U(\xi)}{\hbar c} = a_0 (\xi^2 + a_1 \xi^3 + a_2 \xi^4 + \dots),$$

où

$$\xi = \frac{r - r_e}{r_e}.$$

De même

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_e^2} (1 - 2\xi + 3\xi^2 + \dots).$$

Introduisons les constantes suivantes :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}, \quad \omega_e = 2\sqrt{a_0 B_e}.$$

Par un calcul de perturbation du deuxième ordre, en prenant comme hamiltonien d'ordre zéro l'hamiltonien de l'oscillateur harmonique, on obtient

$$(I.17) \quad G_{vJ} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + J(J+1) [B_v - D_e J(J+1)],$$

où

$$G_{vJ} = \frac{E_{vJ}}{\hbar c}, \quad x_e = \frac{3}{4} \gamma^2 \left(\frac{5}{4} a_1^2 - a_2 \right).$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2},$$

avec

$$\alpha_e = -3 \gamma^2 B_e (1 + a_1),$$

$$\gamma = \frac{2 B_e}{\omega_e}.$$

G_{vJ} représente le niveau d'énergie de vibration-rotation, caractérisé par les nombres quantiques v et J , et exprimé en cm^{-1} . Il est appelé le terme spectroscopique ; ω_e est la constante vibrationnelle qui serait égale à la séparation en cm^{-1} entre deux niveaux d'énergie si l'oscillateur était harmonique ; x_e est la constante d'anharmonicité ; B_e est la constante rotationnelle. Si la molécule était un rotateur rigide de distance internucléaire r_e , la séparation entre deux raies de rotation serait égale à $2B_e$. α_e traduit l'influence de la vibration sur la rotation. La valeur moyenne du moment d'inertie dépend en effet de l'état de vibration de la molécule. D_e représente l'influence de la force centrifuge sur l'état de rotation du rotateur ne vibrant pas.

En effectuant le calcul de perturbation pour des ordres supérieurs à 2, il s'introduit des termes de correction supplémentaires. La formule générale peut s'écrire

$$(I.18) \quad G_{vJ} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + \\ + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots,$$

$$\text{où} \quad B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad \text{et} \quad D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

2. Fonction potentielle de Morse. — La fonction potentielle réelle a nécessairement les propriétés suivantes :

1° elle prend des valeurs très grandes pour $r \rightarrow 0$ puisque les forces de répulsion nucléaire entrent en jeu lorsque les noyaux sont très proches ;

2° elle présente un minimum correspondant à l'état d'équilibre de la molécule ;

3° elle possède une asymptote horizontale car, lorsque $r \rightarrow \infty$, la molécule se dissocie et l'interaction entre les deux atomes disparaît. On conçoit donc que l'utilisation d'un développement en série ne sera valable qu'au voisinage du minimum, c'est-à-dire pour des valeurs assez faibles du nombre quantique de vibration.

Morse [14] a utilisé une fonction potentielle $U(r)$ dont l'allure générale est la même que la fonction potentielle vraie et dont la forme analytique permet l'intégration de l'équation d'onde de l'oscillateur.

La fonction de Morse s'écrit

$$U(r) = d_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2;$$

elle dépend de trois constantes r_e , d_e et a ; d_e représente l'énergie de dissociation.

Le terme $J(J+1)/r^2$ est toujours traité comme une perturbation.

Dans ces conditions le calcul conduit à l'expression suivante [15] :

$$(I.19) \quad E_{vJ} = d_e + c_0 - \frac{\left(d_e - \frac{1}{2} c_1 \right)^2}{d_e + c_2} + \frac{2 a \hbar \left(d_e - \frac{c_1}{2} \right)}{\sqrt{2 \mu (d_e + c_2)}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \\ - \frac{a^2 \hbar^2}{2 \mu} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2.$$

En développant suivant les puissances de c_1/d_e et c_2/d_e le terme spectroscopique peut se mettre sous la forme habituelle

$$G_{vJ} = \frac{E_{vJ}}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 + \dots$$

où

$$\omega_e = \frac{a}{\pi c} \sqrt{\frac{d_e}{2\mu}}, \quad x_e = \frac{h\omega_e c}{4d_0}, \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2},$$

$$\alpha_e = 6 \sqrt{\frac{x_e B_e^3}{\omega_e}} - 6 \frac{B_e^2}{\omega_e}, \quad D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2}.$$

3. Autres fonctions potentielles. — On a pu résoudre exactement l'équation d'onde vibrationnelle pour $J = 0$ avec beaucoup d'autres fonctions potentielles. La plus simple est celle proposée par Fues [16] :

$$U(r) = -A \left[\frac{r_e}{r} - \frac{1}{2} \left(\frac{r_e}{r} \right)^2 \right].$$

Elle ne possède que deux constantes A et r_e et est donc plus difficile à ajuster que la fonction de Morse.

Parmi les fonctions potentielles possédant un nombre de constantes supérieur ou égal à 3, citons les fonctions proposées par

1° Linnett [17] :

$$U = \frac{a}{r^m} - b e^{-nr},$$

où m et n sont des entiers ;

2° Manning & Rosen [18] :

$$U = \frac{-A e^{-cr} + B e^{-2r}}{1 - e^{-r}};$$

3° Coolidge, James & Vernon [19] :

$$U = D \sum_{n=2,3,\dots} c_n [1 - e^{-a(r-r_e)}]^n;$$

4° Hulburt & Hirschfelder [20] :

$$U = d_e \left\{ [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 + c(r-r_e)^3 e^{-2a(r-r_e)} [1 + b a(r-r_e)] \right\};$$

5° Hylleraas [21] :

$$U = d_e \left[1 - \frac{(1+a)(1+b)(e^{\beta\xi} + c)}{(e^{\beta\xi} + a)(e^{\beta\xi} + b)(1+c)} \right]^2;$$

6° Pöschl & Teller [22] :

$$U = d_e \left[\frac{\nu(\nu-1)}{\text{sh}^2 \alpha(r-r_e)} - \frac{\mu(\mu+1)}{\text{ch}^2 \alpha(r-r_e)} \right]$$

(ν , μ et α sont des paramètres).

Aucune de ces fonctions n'est parfaite lorsqu'il s'agit d'étudier une molécule, à la fois pour les faibles nombres quantiques de vibration et pour les états de vibration d'énergies voisines de celle de la dissociation.

Récemment, Leroy Beckel [23] a étudié les molécules H_2 , D_2 et T_2 en utilisant le potentiel de Pöschl & Teller comme potentiel non perturbé et lui a ajouté une perturbation dépendant de deux nouveaux paramètres T et a ,

$$S = T \text{th}^{2a\nu} \alpha(r-r_e).$$

Le calcul de perturbation lui a fourni les niveaux d'énergie de vibration qui sont en très bon accord avec l'expérience.

4. Règles de sélection. — L'intensité d'une raie d'absorption ou d'émission est proportionnelle au carré de l'élément de matrice du moment dipolaire. Nous étudierons en détail dans le paragraphe suivant le calcul de ces éléments de matrice et nous verrons qu'ils sont toujours nuls, sauf si

$$(I.20) \quad \Delta J = J' - J'' = \pm 1,$$

où J' et J'' représentent les valeurs du nombre quantique de rotation J pour l'état le plus haut et l'état le plus bas, respectivement. Il n'existe pas de restriction sur la valeur du nombre quantique de vibration ν .

5. Spectres de vibration-rotation. — Si E' et E'' désignent respectivement l'énergie de l'état le plus haut et celle de l'état le plus bas, la fréquence du rayonnement absorbé dans la transition $E'' \rightarrow E'$ est, en cm^{-1} ,

$$\nu = \frac{E' - E''}{hc} = G' - G''.$$

L'état électronique ne variant pas, les valeurs de G sont données par la formule (I.18) et

$$\nu = G_{\nu'} J' - G_{\nu''} J''.$$

Posons

$$\nu_0 = \omega_e (\nu' - \nu'') - \omega_e x_e \left[\left(\nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \dots,$$

d'où

$$(I.21) \quad \nu = \nu_0 + B_{\nu'} J' (J' + 1) - B_{\nu''} J'' (J'' + 1) - D_{\nu'} J'^2 (J' + 1)^2 + D_{\nu''} J''^2 (J'' + 1)^2.$$

Posons $J = J''$. La règle de sélection (I.20) conduit à envisager deux cas :

1° Si $J' = J + 1$, la formule (I.21) s'écrit

$$(I.22) \quad \nu_R = \nu_0 + 2 B_{\nu'} - 4 D_{\nu'} + (3 B_{\nu'} - B_{\nu''} - 12 D_{\nu'}) J + (B_{\nu'} - B_{\nu''} - 13 D_{\nu'} + D_{\nu''}) J^2 - (6 D_{\nu'} - 2 D_{\nu''}) J^3 + (D_{\nu''} - D_{\nu'}) J^4$$

avec $J = 0, 1, 2, \dots$

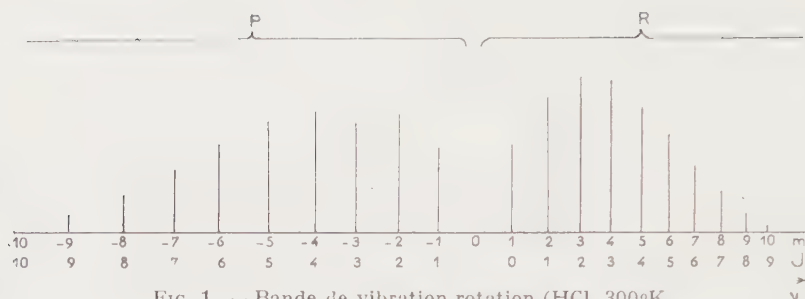


Fig. 1. — Bande de vibration-rotation (HCl, 300°K.).

2° Si maintenant $J' = J - 1$, (I.21) s'écrit

$$(I.23) \quad \nu_P = \nu_0 - (B_{v'} + B_{v''}) J + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''}) J^2 + \\ - 2(D_{v'} - D_{v''}) J^3 - (D_{v'} - D_{v''}) J^4,$$

avec $J = 1, 2, 3, 4, \dots$

Le spectre est donc composé de deux séries de raies. La première série est donnée par la formule (I.22) et constitue la branche R et la deuxième, donnée par (I.23), constitue la branche P.

Les deux formules (I.22) et (I.23) peuvent être représentées par une seule,

$$(I.24) \quad \nu = \nu_0 + (B_{v'} + B_{v''}) m + (B_{v'} - B_{v''} - D_{v'} + D_{v''}) m^2 - \\ - 2(D_{v'} - D_{v''}) m^3 - (D_{v'} - D_{v''}) m^4,$$

si l'on pose $m = J + 1$ pour la branche R et $m = -J$ pour la branche P.

Les valeurs que peut prendre m sont donc $m = \dots, -3, -2, -1, 1, 2, 3, \dots$

La raie qui correspondrait à $m = 0$ n'existe pas; on dit qu'il y a une lacune centrale dans la bande. L'allure générale du spectre d'une bande de vibration-rotation est représentée sur la figure 1; chaque segment représente une raie et sa longueur est proportionnelle au coefficient d'absorption de la raie. Pour la plupart des molécules, $B_{v'} - B_{v''} < 0$ et l'intervalle entre les raies diminue lorsque m croît.

3. Éléments de matrice de vibration et de rotation du moment dipolaire électrique. — Nous avons vu que, dans la formule de dispersion de Kramers aussi bien que dans la formule donnant l'intensité d'une raie, interviennent les carrés des éléments de matrice du moment dipolaire électrique. Soit $\vec{\mu}$ le moment dipolaire électrique d'une molécule,

$$\vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i + \sum_J e_J \vec{R}_J,$$

où e_i représente la charge du i^{me} électron, e_J celle du J^{me} noyau, $\vec{r}_i$ et $\vec{R}_J$ les vecteurs donnant les positions respectives de ces deux particules.

D'après le théorème de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde totale peut s'écrire

$$\psi = \psi_e \psi_{vr},$$

où ψ_e est la fonction d'onde électronique et ψ_{vr} la fonction d'onde de vibration-rotation qui ne dépend pas des coordonnées des électrons.

L'élément de matrice du moment dipolaire correspondant à la transition d'un état l'' à un état l' , l'' et l' représentant l'ensemble des nombres quantiques des deux états, s'écrit

$$(I.25) \quad \mathbb{M}_{l''}^{l'} = \int \psi^*(l') \vec{\mu} \psi(l'') d\tau \\ = \int \psi_e'^* \psi_{vr}'^* \left(\sum_i e_i \vec{r}_i + \sum_J e_J \vec{R}_J \right) \psi_e'' \psi_{vr}'' d\tau_e d\tau_{vr}.$$

En infrarouge, il n'y a pas de transition électronique et $\psi_e' = \psi_e''$.

Posons

$$(I.26) \quad M(X) = \int \psi_e'^* \left(\sum_i e_i \vec{r}_i + \sum_J e_J \vec{R}_J \right) \psi_e d\tau_e,$$

où X représente l'ensemble des coordonnées des noyaux. $M(X)$ ne dépend que de la position des noyaux, puisque l'intégration se fait sur l'espace des coordonnées électroniques. (I.25) s'écrit

$$(I.27) \quad \mathbb{M}_{l''}^{l'} = \int \psi_{vr}'^* \vec{M}(X) \psi_{vr}'' d\tau_{vr}.$$

Bornons-nous au cas des molécules diatomiques. X représente r , θ et φ . Nous savons que l'équation d'onde de vibration-rotation est séparable et que

$$\psi_{vr} = \mathcal{Q}_J(\theta, \varphi) \mathcal{R}_{vJ}(r).$$

(I.27) devient

$$(I.28) \quad \mathbb{M}_{v''J''}^{v'J'} = \iiint \mathcal{Q}_{J'}^* \mathcal{R}_{v'J'}^* \vec{M}(r, \theta, \varphi) \mathcal{Q}_{J''} \mathcal{R}_{v''J''} r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr.$$

L'axe internucléaire de la molécule est un axe de symétrie électrique et le moment dipolaire $\vec{M}(r, \theta, \varphi)$ est orienté suivant cet axe. Nous pouvons donc poser

$$\vec{M}(r, \theta, \varphi) = M(r) \vec{u},$$

où $\vec{u}$ est un vecteur unitaire porté par l'axe et (I.28) s'écrit

$$(I.29) \quad \mathbb{M}_{v''J''}^{v'J'} = \\ = \int_0^{+\infty} \mathcal{R}_{v'J'}^*(r) M(r) r^2 \mathcal{R}_{v''J''}(r) dr \int_S \mathcal{Q}_{J'}^*(\theta, \varphi) \vec{u} \mathcal{Q}_{J''}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi,$$

où $\int_S$ désigne l'intégration sur la sphère de rayon unité.

La première intégrale représente l'élément de matrice du moment dipolaire de l'oscillateur tournant et la deuxième est proportionnelle à l'élément de matrice du moment dipolaire du rotateur rigide.

Le calcul de $M(r)$ par l'équation (I.26) ne peut être fait que d'une manière très approchée et, même dans le cas de molécules très simples, il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique.

Nous nous trouvons dans la même situation qu'au paragraphe I.2 où la fonction potentielle de vibration ne pouvait être déterminée à partir de l'équation d'onde électronique.

Le problème peut être attaqué de la même façon, en développant en série le moment dipolaire au voisinage de la position d'équilibre r_c ,

$$(I.30) \quad M(r) = M_0 + M_1 (r - r_c) + M_2 (r - r_c)^2 + \dots;$$

M_0 est le moment dipolaire à l'équilibre et M_1 est quelquefois appelé la charge effective. Naturellement ce développement n'est valable que pour une faible valeur de $r - r_c$, c'est-à-dire pour des états d'énergie éloignés de la valeur de dissociation.

Mecke [24] a tenté d'exprimer $M(r)$ par une expression analytique en principe valable dans tout le domaine de variation de r . Dans le cas le plus fréquent, la molécule se dissocie en deux atomes neutres, la fonction choisie doit s'annuler pour $r = +\infty$ ainsi que pour $r = 0$. Nous reviendrons sur cette question dans le cas particulier de HCl, mais on peut noter que l'on manque de données expérimentales pour pouvoir vérifier la validité du choix de telle ou telle fonction. Nous nous bornerons à utiliser le développement (I.30).

Dans ce paragraphe nous allons tout d'abord rappeler brièvement le calcul des éléments de matrice du moment dipolaire dans le cas particulièrement simple du rotateur rigide, puis de l'oscillateur harmonique en nous limitant aux deux premiers termes du développement (I.30). Nous envisagerons ensuite avec plus de détails le cas de l'oscillateur anharmonique ne tournant pas et enfin le problème de l'interaction vibration-rotation, en prenant des termes supplémentaires dans (I.30).

1. Rotateur rigide. — Le moment dipolaire, orienté suivant l'axe de la molécule, est constant. Par rapport à un système d'axes fixe dans l'espace, nous avons $\vec{M}(r, \theta, \varphi) = M \vec{u}$, où M est une constante.

L'élément de matrice s'écrit

$$\mathbb{M}_{J''}^{J'} = M \int_S \mathcal{U}_{J'}^*(\theta, \varphi) \vec{u} \mathcal{U}_{J''}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi,$$

où $\mathcal{U}_J$ est une fonction d'onde, solution de l'équation angulaire (I.12 b).

Dans le cas général où $\lambda \neq 0$ et après sommation sur les nombres quantiques magnétiques, le calcul de $\mathbb{M}_{J''}^J$ donne [10, 11, 25]

$$\mathbb{M}_{J''}^{J'} = \left[\frac{\lambda^2 (2J'' + 1)}{J'' (J'' + 1)} \delta_{J'', J'} + \frac{(J'' - \lambda) (J'' + \lambda)}{J''} \delta_{J', J''-1} + \frac{(J'' + 1 + \lambda) (J'' + 1 - \lambda)}{J'' + 1} \delta_{J', J''+1} \right]^{1/2} M;$$

J'' représente ici le niveau de départ et, dans le cas le plus fréquent où $\lambda = 0$,

$$\mathbb{M}_{J''}^{J'} = \left[J'' \delta_{J', J''-1} + (J'' + 1) \delta_{J', J''+1} \right]^{1/2} M.$$

On peut écrire cette expression sous la forme

$$(I.34) \quad \mathbb{M}_{J''}^{J'} = \mathbb{M}(m) = M |m|^{1/2},$$

où $m = J'' + 1$ pour $J'' - J' = -1$ et $m = -J''$ pour $J'' - J' = 1$.

Nous trouvons ici l'explication de la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$ énoncée au paragraphe I.2.4. Remarquons que si $\lambda \neq 0$, les transitions où $\Delta J = 0$ sont également permises.

2. **Oscillateur harmonique.** — En nous limitant aux deux premiers termes du développement (I.30), nous avons

$$(I.32) \quad R^{v'v''} = M_0 \int \mathcal{R}_{v'}^* \mathcal{R}_{v''} r^2 dr + M_1 \int \mathcal{R}_{v'}^* (r - r_e) \mathcal{R}_{v''} r^2 dr.$$

Nous emploierons toujours dans la suite la notation $R^{v'v''}$ pour désigner l'élément de matrice de l'oscillateur ne tournant pas.

La première intégrale est nulle, car $v' \neq v$ et $\mathcal{R}_{v'}, \mathcal{R}_{v''}$ sont orthogonales dans l'espace dont l'élément de volume est $r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$.

En utilisant les fonctions d'onde normalisées de l'oscillateur harmonique, on obtient aisément le résultat suivant :

$$R^{v'v''} = M_1 \frac{h}{8\pi^2 c \mu \omega_e} \left[v \delta_{v', v-1} + (v+1) \delta_{v', v+1} \right].$$

Remarquons l'existence d'une règle de sélection $\Delta v = \pm 1$ pour l'oscillateur harmonique avec variation linéaire du moment dipolaire. Si cette hypothèse était exacte, il n'existerait pas de bandes harmoniques.

3. **Oscillateur anharmonique.** Nous considérons l'oscillateur anharmonique ne tournant pas, dont l'équation d'onde est l'équation (I.13) où l'on pose $J = 0$. Il s'agit de calculer l'élément de matrice

$$(I.33) \quad R^{v'v''} = \int_0^{+\infty} \mathcal{R}_{v'}^*(r) M(r) \mathcal{R}_{v''}(r) r^2 dr \\ = \sum_{i \geq 1} \int_0^{+\infty} \mathcal{R}_{v'}^*(r) M_i (r - r_e)^i \mathcal{R}_{v''}(r) r^2 dr.$$

Dunham [27] a, le premier, effectué ce calcul en utilisant les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique perturbé et un développement du moment dipolaire jusqu'au terme cubique. Il a calculé ainsi les éléments de matrice pour les transitions $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ et $0 \rightarrow 3$, mais sans tenir compte de certains termes du deuxième ordre d'approximation.

Crawford & Dinsmore [28] ont, toujours à partir de l'équation de l'oscillateur harmonique perturbé, étendu ce calcul aux transitions $v+1, v$; $v+2, v$ et $v+3, v$. Ils ont utilisé la méthode du calcul de perturbation des matrices. Enfin Herman & Shuler [29] ont repris ces travaux pour les mêmes transitions en effectuant d'une manière complète un calcul de perturbation du deuxième ordre avec une fonction potentielle développée jusqu'au terme de degré 4.

D'autre part, Dunham [26, 27] a également calculé d'une manière approchée les éléments de matrice en utilisant les fonctions d'onde de Morse et un développement du moment dipolaire jusqu'au terme cubique. Rosenthal [30] a effectué le calcul exact pour le terme linéaire, puis récemment Heaps & Herzberg [31] et Herman & Shuler [32] pour le terme linéaire et le terme quadratique.

Nous allons exposer avec quelques détails le principe de ces calculs, en raison de leur importance dans l'interprétation des résultats expérimentaux exposés dans ce mémoire.

a) *Oscillateur harmonique perturbé.* — Les notations utilisées sont celles du paragraphe 2. Un changement de fonction puis un changement de variable conduisent à l'équation

$$\frac{d^2 \mathcal{J}(q)}{dq^2} + \left[\frac{2G}{\omega_c} - q^2 - a_1 \gamma q^3 - a_2 \gamma^2 q^4 \right] \mathcal{J}(q) = 0,$$

où $q = (\omega_c/2B_c)^{1/2} \xi$. Nous suivons le calcul de Herman & Shuler, qui fournit les résultats les plus généraux.

Si les fonctions d'onde non perturbées sont les fonctions normalisées $\mathcal{J}_v^0(q)$ de l'oscillateur harmonique, le calcul de perturbation du second ordre conduit à l'expression suivante des fonctions perturbées $\mathcal{J}_v(q)$:

$$(I.34) \quad \mathcal{J}_v = \mathcal{J}_v^0 + \sum_m' \frac{H'_{mv}}{E_v^0 - E_m^0} \mathcal{J}_m^0 + \\ + \sum_k' \left[\sum_m' \frac{H'_{km} H'_{mv}}{(E_v^0 - E_k^0)(E_v^0 - E_m^0)} - \frac{H'_{vv} H'_{kv}}{(E_v^0 - E_k^0)^2} \right] \mathcal{J}_k^0,$$

$$\text{où} \quad H'_{mv} = \int \mathcal{J}_m^0(q) H' \mathcal{J}_v^0(q) dq,$$

H' étant la correction de l'hamiltonien non perturbé. Les signes Σ' désignent des sommations pour lesquelles $m \neq v$ et $k \neq v$.

Le développement (I.16) s'écrit, avec la variable q ,

$$\frac{U(\xi)}{\hbar c} = a_0 (\gamma^2 q^2 + a_1 \gamma^3 q^3 + a_2 \gamma^4 q^4).$$

La perturbation H' s'écrit donc

$$H' = \hbar c (a_0 a_1 \gamma^3 q^3 + a_0 a_2 \gamma^4 q^4).$$

Le calcul des éléments de matrice de H' s'effectue à l'aide de la relation de récurrence des polynômes d'Hermite. (I.34) peut se mettre sous la forme

$$(I.35) \quad \mathcal{J}_v = \sum_{k=-8}^{k=+8} C_{v, v+k} \mathcal{J}_{v+k}^0.$$

Les coefficients $C_{v, v+k}$ sont nuls lorsque $|k| > 8$. Herman & Shuler [29] donnent les expressions des coefficients $C_{v, v+k}$ en fonction des constantes sans dimension

$$b = \frac{a_0 a_1 \gamma^3}{\omega_c}, \quad g = -\frac{a_0 a_2 \gamma^4}{\omega_c}.$$

Ces expressions étant assez compliquées, nous ne les reproduirons pas ici. Signalons que, comme on peut le voir immédiatement d'après (I.34), les termes du deuxième ordre seront en b^2 , bg et g^2 . D'autre part, la fonction $\mathcal{J}_v$ de la formule (I.34) n'est normalisée qu'au premier ordre ; aussi Herman & Shuler ont ajouté

au coefficient $C_{v,v}$ des termes en b^2 et g^2 afin de normaliser $\mathcal{G}_v$, au second ordre. Pour fixer les idées sur les ordres de grandeur, dans le cas de la molécule HCl, $b \simeq -10^{-1}$, $g \simeq 10^{-2}$.

Le développement (I.30), exprimé avec la variable q , s'écrit

$$M(q) = M_0 + \alpha^{-1/2} M_1 q + \alpha^{-1} M_2 q^2 + \dots,$$

où

$$(I.36) \quad \alpha = \frac{1}{\gamma^2 r_e^2} = \frac{4 \pi^2 c \mu \omega_e}{h}.$$

L'élément de matrice (I.33) s'écrit

$$(I.37) \quad \begin{aligned} R^{v'v''} &= \int \mathcal{G}_{v'}(q) M(q) \mathcal{G}_{v''}(q) dq \\ &= \sum_{i=1} \alpha^{-i/2} M_i \int \mathcal{G}_{v'}(q) q^i \mathcal{G}_{v''}(q) dq \\ &= \sum_{i=1} \alpha^{-i/2} M_i R_i^{v'v''}, \end{aligned}$$

où

$$R_i^{v'v''} = \int \mathcal{G}_{v'}(q) q^i \mathcal{G}_{v''}(q) dq;$$

à l'aide de la relation de récurrence des polynômes d'Hermite et de la formule (I.35), les $R_i^{v'v''}$ peuvent s'exprimer en fonction des coefficients $C_{v,v+k}$ et, en remplaçant ces coefficients par leur expression en fonction de b et g , Herman & Shuler obtiennent les résultats suivants pour $v' - v'' = 1, 2, 3$ et $i = 1, 2, 3$, en posant $v = v''$:

$$(I.38) \quad \begin{aligned} R_1^{v+1,v} &= \left[\frac{(v+1)!}{v!} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{3}{2\sqrt{2}} (v+1)g + \frac{11}{4\sqrt{2}} (v+1)b^2 \right], \\ R_2^{v+1,v} &= \left[\frac{(v+1)!}{4(v!)} \right]^{1/2} \left\{ -\frac{10}{\sqrt{2}} (v+1)b + \frac{269}{2\sqrt{2}} \left[(v+1)^2 + \frac{83}{269} \right] bg - \right. \\ &\quad \left. - \frac{937}{72\sqrt{2}} \left[(v+1)^4 + \frac{6725}{937} (v+1)^2 + \frac{918}{937} \right] b^3 \right\}, \\ R_3^{v+1,v} &= \left[\frac{(v+1)!}{v!} \right]^{1/2} \frac{3}{2\sqrt{2}}, \\ R_1^{v+2,v} &= \left[\frac{(v+2)!}{v!} \right]^{1/2} \left\{ \frac{b}{2} - \frac{37}{8} (2v+3)bg + \right. \\ &\quad \left. + \frac{533}{2 \cdot 304} (2v+3) \left[(2v+3)^2 - \frac{5 \cdot 933}{533} \right] b^3 \right\}, \\ R_2^{v+2,v} &= \left[\frac{(v+2)!}{4(v!)} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{5}{4} (2v+3)g + \frac{1}{8} (2v+3)b^2 \right], \\ R_3^{v+2,v} &= 0, \end{aligned}$$

$$R_1^{v+3,v} = \left[\frac{(v+3)!}{v!} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{4\sqrt{2}} g + \frac{3}{8\sqrt{2}} b^2 \right],$$

$$R_2^{v+3,v} = \left[\frac{(v+3)!}{4(v!)} \right]^{1/2} \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} b - \frac{42}{\sqrt{2}} (v+2) bg + \right. \\ \left. + \frac{1505}{144\sqrt{2}} (v+2) \left[(v+2)^2 - \frac{781}{430} \right] b^3 \right\},$$

$$R_3^{v+3,v} = \left[\frac{(v+3)!}{v!} \right]^{1/2} \frac{1}{2\sqrt{2}}.$$

Les termes d'ordre supérieur à bg et b^3 ont été négligés. Pour $v' - v'' \geq 4$ Herman & Shuler montrent, à l'aide des données expérimentales sur la molécule CO, que les approximations de départ ne sont plus valables. Il faudrait prendre des fonctions d'onde plus exactes.

Les formules (I.38) appellent plusieurs remarques.

Dans le cas particulier d'un oscillateur harmonique, $b = g = 0$ et les seuls éléments non nuls sont $R_1^{v+1,v}$, $R_2^{v+2,v}$ et $R_3^{v+3,v}$. Donc, d'après (I.37), les intensités, proportionnelles au carré des éléments de matrice $R^{v'v''}$ de la fondamentale, des première et deuxième harmoniques, ne sont pas nulles et il en serait de même pour les harmoniques suivantes. Ainsi nous voyons que la règle de sélection $\Delta v = \pm 1$ de l'oscillateur harmonique n'est plus vraie dans le cas où la variation du moment dipolaire en fonction de r n'est pas linéaire. On dit qu'il y a anharmonicité électrique. Inversement, si l'on suppose maintenant que la variation du moment dipolaire est linéaire, c'est-à-dire qu'il y a une harmonicité électrique mais que le mouvement mécanique est anharmonique, la règle de sélection ne s'applique pas, puisque les éléments $R_1^{v+s,v}$ ne sont pas nuls, quel que soit s . En résumé, la règle $\Delta v = \pm 1$ n'est valable que pour un oscillateur harmonique à la fois du point de vue mécanique et du point de vue électrique.

Les éléments $R_i^{v+s,v}$ sont d'ordre zéro par rapport à b et à g lorsque $s = i$. D'où il suit que dans l'évaluation des éléments de matrice $R^{v+s,v}$, il faut développer M au moins jusqu'au terme M_i où $i = s$.

Les mesures expérimentales de l'intensité ou de la dispersion dans les bandes fondamentale et harmoniques permettent d'obtenir les valeurs des carrés des éléments de matrice, c'est-à-dire les quantités $|R^{v'v''}|^2$. Les coefficients M_i sont calculés à partir des équations

$$(I.39) \quad |R^{v'v''}|^2 = \sum_i \alpha^{-i^2} |R_i^{v'v''}|^2 M_i^2,$$

les $R_i^{v'v''}$ étant calculés par les formules (I.38) à partir des constantes spectroscopiques de la molécule. Mais les équations (I.39), étant du second degré, fournissent plusieurs solutions. Ainsi dans le cas où l'on connaît $|R^{10}|^2$ et $|R^{20}|^2$ il y a quatre solutions donnant M_1 et M_2 qui sont deux à deux égales en valeur absolue et de signes contraires : M'_1, M'_2 et $-M'_1, -M'_2$; M''_1, M''_2 et $-M''_1, -M''_2$.

Il y a donc ici une ambiguïté mais nous verrons, par l'étude de l'interaction vibration-rotation, qu'il est possible de déterminer le signe des deux couples de solutions et, si l'on connaît le moment dipolaire électrique permanent, de choisir entre les deux solutions restantes. Dans une certaine mesure, on peut également être guidé par des considérations sur la structure électronique de la molécule qui peuvent donner l'allure de la variation du moment dipolaire.

b) *Oscillateur de Morse*. — L'utilisation d'une fonction potentielle de Morse permet de calculer les éléments de matrice pour des transitions entre niveaux de nombre quantique de vibration élevé. Ecrivons (I.33) sous la forme

$$H^{v'v''} = M_1 S_1^{v'v''} + M_2 S_2^{v'v''} + \dots,$$

où

$$S_i^{v'v''} = \int \psi_{v'}(r) (r - r_e)^i \psi_{v''}(r) dr,$$

ψ_v étant la fonction d'onde solution de l'équation (I.15).

Heaps & Herzberg [31] ont effectué le calcul de l'intégrale pour $i = 1$ et $i = 2$. Herman & Schuler [32] ont obtenu un résultat équivalent pour $i = 1$ mais qui se présente sous une forme plus simple :

$$(I.40) \quad |S_1^{v''+s, v''}|^2 = \frac{r_e^2 B_e x_e^{s-1} (v'' + s)!}{\omega_e s^2 (v''!)^2} (1 - v'' x_e).$$

et, d'après Heaps & Herzberg,

$$(I.41) \quad |S_2^{v''+s, v''}|^2 = \frac{(-1)^{2v''+s+1}}{\beta^2 (v'' + s)!} \frac{2 C'_{v''+s, v''} H'_{v''+s, v''}}{1 - (v'' + s + 1) x_e},$$

$$\text{où } C'_{v''+s, v''} = \left[\frac{[1 - (2v'' + 1) x_e] [1 - (2v'' + 2s + 1) x_e] x_e^s (v'' + s)!}{v''! \prod_{k=1}^s [1 - (v'' + k) x_e]} \right]^{1/2},$$

$$H'_{v''+s, v''} =$$

$$\sum_{r=0}^{v''} \frac{v''!}{r!} (s + r - 1)! \prod_{k=1}^{v''-r} \frac{1 - (v'' + k) x_e}{1 - (v'' + s + k + 1) x_e} \text{Log} \left[1 - (2v'' + s - r + \frac{3}{2}) x_e \right] +$$

$$+ \prod_{k=0}^{v''-1} \frac{v'' + s - k}{1 - (v'' + s + 2 + k) x_e} \sum_{r=0}^{v''} \frac{v''}{r} a_{v''+s-r} (-x_e)^{v''-r} \prod_{k=0}^{r-1} [1 - (v'' + 1 + k) x_e],$$

$$\text{avec } a_n = (n - 1)! \left(\frac{1}{n - 1} + \frac{1}{n - 2} + \dots + 1 \right),$$

$$\text{d'où } a_1 = 0, \quad a_2 = 1, \quad a_3 = 3, \dots$$

4. *Interaction vibration-rotation*. — L'influence de la rotation sur la vibration se traduit par la présence du terme $J(J + 1)/r^2$ dans l'équation d'onde radiale. Les éléments de matrice calculés précédemment dans le cas où $J = 0$ doivent être modifiés par un facteur dépendant de J . Oppenheimer [33] avait

déjà traité le problème en mécanique des matrices pour la bande fondamentale, mais en utilisant un modèle de molécule constitué par deux charges électriques ponctuelles séparées par la distance r . Dunham [26] considère le terme de rotation comme une perturbation ; en prenant les fonctions d'onde de l'oscillateur de Morse comme fonctions d'ordre zéro, il calcule l'effet d'interaction en retenant seulement le terme le plus important. Il en donne l'expression explicite pour la première harmonique, mais il est aisé d'effectuer le calcul pour la fondamentale à partir de ses résultats. Herman & Wallis [34] ont fait un calcul de perturbation plus poussé en utilisant les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique avec une variable dépendant de J comme fonction d'onde d'ordre zéro et ont calculé ces effets d'interaction pour les transitions vibrationnelles 1-0, 2-1, 2-0. Egalement, Herman & Rubin [36] ont pu résoudre le problème en utilisant une fonction potentielle de Morse. Examinons ces deux derniers procédés de calcul.

a) *Oscillateur harmonique perturbé.* — Reprenons les développements en série de l'énergie potentielle et du terme rotationnel

$$\frac{U(r)}{\hbar c} = a_0 (\xi^2 + a_1 \xi^3 + \dots),$$

$$\frac{J(J+1)}{r^2} = \frac{J(J+1)}{r_e^2} (1 - 2\xi + 3\xi^2 - 4\xi^3 + \dots).$$

Suivant Herman & Wallis [34], les termes en ξ^3 sont considérés comme des perturbations et l'équation radiale d'ordre zéro est

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1)}{r_e^2} (1 - 2\xi + 3\xi^2) - a_0 \xi^2 - E \right] R = 0.$$

Cette équation peut être résolue en effectuant un changement de variable de façon à faire disparaître le terme en ξ et ainsi à être ramenée à une équation du même type que celle de l'oscillateur harmonique (voir Pauling & Wilson [35] p. 267).

Les solutions sont les fonctions d'onde du type de celles de l'oscillateur harmonique, mais qui dépendent du nombre quantique J ,

$$\psi_{v,J}^0(\eta_J) = r R_{v,J}^0(r) = \left[\left(\frac{\alpha_J}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2^v v!} \right]^{1/2} \left[\exp \left(-\frac{1}{2} \eta_J^2 \right) \right] H_v(\eta_J),$$

où

$$\eta_J = \alpha_J^{1/2} \xi_J, \quad \xi_J = r_e \xi - a_J,$$

$$a_J = \frac{J(J+1) \gamma^2 r_e}{1 + 3J(J+1) \gamma^2}, \quad \alpha_J = \frac{2\pi\mu c}{\hbar} \omega_e \left[1 + 3J(J+1) \gamma^2 \right]$$

et où H_v est le polynôme d'Hermite d'ordre v .

Les niveaux d'énergie sont donnés par

$$\frac{E_{v,J}^0}{\hbar c} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e \left[1 + 3J(J+1) \gamma^2 \right]^{1/2} + B_e \left(1 - \frac{a_J}{r_e} \right) J(J+1).$$

La perturbation de l'hamiltonien s'écrit

$$H' = \left[a_0 a_1 \hbar c - \frac{4 \hbar^2}{r_e^2 \mu} J(J+1) \right] \xi^3.$$

Herman & Wallis ont effectué un calcul de perturbation du premier ordre. Les fonctions d'onde perturbée sont données par

$$\mathcal{R}_{vJ} = \frac{\mathcal{G}_{vJ}}{r},$$

avec

$$(I.42) \quad \mathcal{G}_{vJ} = \mathcal{G}_{vJ}^0 + \sum_{n=0}^{\infty} C_{v,m,J} \mathcal{G}_{mJ}^0,$$

$$C_{v,m,J} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}_{mJ}^0 H' \mathcal{G}_{vJ}^0 dr}{E_{vJ}^0 - E_{mJ}^0}.$$

Comme dans les paragraphes précédents, le calcul des coefficients $C_{v,m,J}$ s'effectue à l'aide des relations de récurrence des polynômes d'Hermite. Les termes d'ordre supérieur à γ^2 sont négligés.

L'élément de matrice vibrationnel, qui dépend de J'' et J' , s'écrit

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{v''}^{v'}(J'', J') &= \int_0^{+\infty} \mathcal{R}_{v''J''}(r) M(r) \mathcal{R}_{v'J'}(r) r^2 dr \\ &\simeq \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}_{v''J''}(\eta_{J''}) M(r) \mathcal{G}_{v'J'}(\eta_{J'}) dr, \end{aligned}$$

où $M(r)$ est donné par le développement (I.30) et les $\mathcal{G}_{vJ}$ par (I.42).

Les intégrales à évaluer sont du type

$$(I.43) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) \exp\left[-\frac{1}{2} (\beta z + \delta)^2\right] \mathbf{H}_{v''}(z) \mathbf{H}_{v'}(\beta z + \delta) z^p dz,$$

$$\text{où} \quad \beta = \left(\frac{\alpha_{J'}}{\alpha_{J''}}\right)^{1/2}, \quad \delta = (\alpha_{J'})^{1/2} (a_{J''} - a_{J'}).$$

L'intégration peut se faire à l'aide de la fonction génératrice des polynômes d'Hermite,

$$\mathbf{S}(z, s) = e^{z^2 - (s-z)^2} = \sum_n \frac{\mathbf{H}_n(z)}{n!} s^n.$$

En effet, considérons l'intégrale

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{S}(z, s) \mathbf{S}(\beta z + \delta t) \exp\left[-\frac{1}{2} z^2 - \frac{1}{2} (\beta z + \delta)^2\right] z^p dz \\ &= \sum_{nm} \frac{s^n t^m}{n! m!} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{H}_n(z) \mathbf{H}_m(\beta z + \delta) \exp\left[-\frac{1}{2} z^2 - \frac{1}{2} (\beta z + \delta)^2\right] z^p dz. \end{aligned}$$

La première intégrale peut être intégrée et le résultat est développé en série suivant les puissances de s et t . Les intégrales (I.43) sont obtenues en égalant les coefficients de $s^v t^{v'}$ des premier et second membres.

Le résultat du calcul des éléments de matrice pour les transitions 1-0, 2-1 et 2-0 est le suivant :

$$(I.44) \left\{ \begin{array}{l} (a) \mathbb{M}_0^1(m) = \frac{M_1}{(2\alpha)^{1/2}} \left\{ 1 - 2\theta\gamma m \left[1 + \frac{15}{2} b \gamma^{1/2} + 3\gamma - \frac{5b\gamma^{1/2}}{2\theta} + \frac{3b\gamma^{1/2}(m-1)}{4\theta} + \frac{3\gamma(m-1)}{8\theta} \right] \right\}, \\ (b) \mathbb{M}_1^2(m) = \frac{M_1}{\alpha^{1/2}} \left\{ 1 - 2\theta\gamma m \left[1 + \frac{15}{2} b \gamma^{1/2} + 6\gamma - \frac{23b\gamma^{1/2}}{4\theta} + \frac{3b\gamma^{1/2}(m-1)}{4\theta} + \frac{3\gamma(m-2)}{8\theta} \right] \right\}, \\ (c) \mathbb{M}_0^2(m) = \frac{M_1 b}{(2\alpha)^{1/2}} \left\{ 1 - \frac{2\gamma^{3/2}}{b} m \left[\left(1 - \frac{3\theta}{4} + \frac{\theta b}{2\gamma^{1/2}} \right) - \theta\gamma m + \frac{1}{2} \left(\frac{2\gamma^{1/2}}{b} - \frac{15}{4} \right) \gamma^{1/2} b (m+5) + \frac{3}{16} \gamma^{1/2} b (2m-3) \right] \right\}, \end{array} \right.$$

où

$$(I.44 d) \quad \theta = \frac{M_0}{M_1 r_e}$$

et avec toujours $m = 1 + J''$ pour la branche R,
 $m = -J'$ pour la branche P.

Dans ces expressions, pour la partie indépendante de m , seul le terme le plus important a été retenu. De ce fait, les équations (I.44 a et b) représentent des produits d'un élément de matrice de l'oscillateur harmonique par un terme correctif, tandis que l'équation (I.44 c) est le produit de l'élément de matrice de l'oscillateur anharmonique par un terme correctif.

Le carré d'un élément de matrice peut s'écrire

$$(I.45) \quad \left| \mathbb{M}_{v''}^{v'}(m) \right|^2 = \left| R^{v'v''} F_{v''}^{v'}(m) \right|^2$$

où $R^{v'v''}$ est l'élément de matrice de l'oscillateur anharmonique ne tournant pas et est donné par les formules (I.37) pour la fondamentale et les deux premières harmoniques.

D'après les équations (I.44), on a, toujours en négligeant les termes d'ordre supérieur à γ^2 ,

$$(I.46) \left\{ \begin{array}{l} (a) F_0^1(m) = 1 - 4\theta\gamma m \left[1 + 3\gamma \left(1 + \frac{5}{2} \frac{b}{\gamma^{1/2}} - \frac{13}{12} \frac{b}{\gamma^{1/2}\theta} - \frac{1}{8\theta} - \theta\gamma - \frac{3}{8} \frac{\gamma}{\theta} - \frac{3}{4} \frac{b\gamma^{1/2}}{\theta} \right) \right], \\ (b) F_1^2(m) = 1 - 4\theta\gamma m \left[1 + 6\gamma \left(1 + \frac{5}{2} \frac{b}{\gamma^{1/2}} - \frac{13}{12} \frac{b}{\gamma^{1/2}\theta} - \frac{1}{8\theta} - \theta\gamma - \frac{3}{8} \frac{\gamma}{\theta} - \frac{3}{4} \frac{b\gamma^{1/2}}{\theta} \right) \right], \end{array} \right.$$

$$-m \left(\theta \gamma - \frac{3}{8} \frac{\gamma}{\theta} - \frac{3}{4} \frac{b \gamma^{1/2}}{\theta} \right) \Bigg],$$

$$(1.46) \quad \left. \begin{aligned} (c) \quad F_0^2(m) = 1 - 4 \frac{\gamma^{3/2}}{b} m \left[\left(1 - \frac{3\theta}{4} + \frac{\theta}{2} \frac{b}{\gamma^{1/2}} \right) - \theta \gamma m + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(2 \frac{\gamma^{1/2}}{b} + \frac{15}{4} \right) \gamma^{1/2} b(m+5) + \frac{3}{16} \gamma^{1/2} b(2m-3) - \right. \\ \left. - \frac{\gamma^{3/2}}{b} \left(1 - \frac{3\theta}{4} + \frac{\theta}{2} \frac{b}{\gamma^{1/2}} \right)^2 m \right]. \end{aligned} \right\}$$

Ces expressions sont de la forme

$$(1.47) \quad F_{v''}^{v'}(m) = 1 - c_1 m + c_2 m^2.$$

b) *Oscillateur de Morse*. — Dunham [26], utilisant les fonctions d'onde de Morse comme fonctions d'approximation zéro et en ne prenant que le terme linéaire dans le développement du terme rotationnel, effectue le calcul de l'élément de matrice pour la transition $v'' = 2, v' = 0$. Il est aisé, à partir de ses calculs, de déterminer le terme correctif $F_{v''}^{v'}$ pour la transition $v'' = 0, v' = 1$ et l'on trouve comme terme principal $F_0^1 = 1 - 4 \gamma \theta m$.

On retrouve bien le terme le plus important du calcul de Herman & Wallis.

Herman & Rubin [36] ont repris ce calcul en poussant le développement du terme rotationnel jusqu'au terme carré et en prenant le cas de la molécule dans un état électronique quelconque ($\lambda \neq 0$). Les formules obtenues sont sous une forme beaucoup moins simple que celles de l'oscillateur anharmonique et elles sont difficiles à utiliser dans les cas pratiques. Les auteurs vérifient que pour $J = 0$ et $\lambda = 0$ on retrouve le résultat de Heaps & Herzberg. Ils donnent également une forme approchée pour la transition $0 \rightarrow 1$:

$$(1.48) \quad F_0^1 = 1 - 4 K \gamma \theta m,$$

où

$$K = 3 \left(1 - \frac{1}{a r_e} \right),$$

a étant la constante intervenant dans le potentiel de Morse, défini au paragraphe 1.2.2.

Pour les états de vibration peu élevés, les formules de Herman & Rubin ne semblent pas supérieures à celles de l'oscillateur anharmonique car elles ne font pas intervenir un nombre plus grand de constantes ajustables. Leur utilité doit se manifester pour les états de vibration élevés, quoique l'on soit limité dans ce cas par l'approximation sur le moment dipolaire. De toute façon on manque de données expérimentales pour pouvoir les vérifier.

5. *Élément de matrice général et formule de dispersion*. — Nous sommes maintenant en mesure d'écrire le carré de l'élément de matrice général du problème de vibration-rotation. D'après (1.31) et (1.45) on a

$$(I.49) \quad \left| \mathbb{W}_{v''J''}^{v'J'} \right|^2 = |m| \left| R^{v'v''} \right|^2 F_{v''}^{v'}(m),$$

où $R^{v'v''}$ est donné par les formules (I.37) et $F_{v''}^{v'}$ par (I.46), dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique perturbé.

Les mesures de dispersion ou d'intensité permettent de déterminer $\left| \mathbb{W}_{v''J''}^{v'J'} \right|^2$ pour chaque raie, donc de connaître $\left| R^{v'v''} \right|^2$ et $F_{v''}^{v'}(m)$.

La formule de dispersion (I.11) peut s'écrire, en séparant les termes électro-rotationnels, vibrationnels et rotationnels,

$$(I.50) \quad n-1 = (n-1)_E + (n-1)_{VR} + (n-1)_R.$$

Le terme de vibration s'écrit, dans le cas d'une molécule diatomique à température ordinaire,

$$(I.51) \quad (n-1)_{VR} = \frac{4\pi N}{3hc \sum_J (2J+1) e^{-E_R(J)/kT}} \sum_{m,v'} \frac{v_{v',m} |m| \left| R^{v'0} \right|^2 F_0^{v'}(m) e^{-E_R(m)/kT}}{v_{v',m}^2 - v^2}.$$

$E_R(m)$ désigne l'énergie de rotation du niveau J'' pour $v = 0$. Le terme $2J+1$ du dénominateur provient du fait que chaque niveau de rotation est $2J+1$ fois dégénéré. Les termes correspondant à des transitions dont le niveau de départ est un niveau de vibration excité sont négligeables à température ordinaire et n'ont pas été écrits.

Le terme de rotation s'écrit

$$(I.52) \quad (n-1)_R = \frac{4\pi N}{3hc \sum_J (2J+1) e^{-E_R(J)/kT}} \sum_{J'J''} \frac{v_{J'J''} |m| \left| \mathbb{W}_{J''}^{J'} \right|^2 e^{-E_R(J'')/kT}}{v_{J'J''}^2 - v^2};$$

J'' désigne ici le niveau de départ. Les termes où $J'' > J'$ sont des termes de dispersion négative (car $v_{J'J''} < 0$); ils sont importants et ne peuvent être négligés.

Bornons-nous à l'approximation du rotateur rigide, de moment dipolaire M et de constante rotationnelle B . L'élément de matrice est donné par (I.31) et les fréquences de rotation par $v_m = 2Bm$, où

$$\begin{aligned} m &= J'' + 1, & \text{si } J'' - J' &= +1; \\ m &= -J'', & \text{si } J'' - J' &= -1. \end{aligned}$$

(I.52) s'écrit alors

$$(I.53) \quad (n-1)_R = \frac{8\pi N M^2 B}{3hc \sum_J (2J+1) e^{-B J(J+1) hc/kT}} \left[\sum_{m=1}^{+\infty} \frac{m^2 e^{-m(m-1)Bhc/kT}}{4B^2 m^2 - v^2} - \sum_{m=-1}^{-\infty} \frac{m^2 e^{-m(m-1)Bhc/kT}}{4B^2 m^2 - v^2} \right].$$

Les termes où $m < 0$ correspondent à la dispersion négative.

Examinons le cas limite où $v = 0$. Pour simplifier, remarquons que ([37] p. 125)

$$\sum_J (2J + 1) e^{-B J (J+1) hc/kT} \simeq \int_0^{+\infty} (2J + 1) e^{-B J (J+1) hc/kT} dJ = \frac{kT}{hcB}.$$

(I.52) devient

$$(n - 1)_{R, \nu=0} = \frac{2 \pi N M^2}{3 kT}.$$

Or, dans le cas où n est voisin de 1, la formule de Lorentz-Lorenz s'écrit $n - 1 \simeq 2 \pi \gamma$, d'où, dans le cas du rotateur rigide, $\gamma = NM^2/3kT$.

Nous retrouvons la formule de Langevin qui traduit l'influence orientatrice d'un champ électrique statique appliqué à un ensemble de dipôles rigides. Naturellement, le terme de polarisabilité se déduirait en posant $\nu = 0$ dans les formules donnant $(n - 1)_E + (n - 1)_{VR}$.

II. Technique expérimentale

Les mesures de dispersion de l'indice de réfraction dans les gaz sont relativement rares dans le domaine infrarouge, proche ou moyen. Koch en 1909 [41] a étudié H_2 , O_2 , l'air, CO_2 , CO et CH_4 à l'aide d'un interféromètre de Jamin par la méthode des rayons restants. Puis, Stulescu en 1915 [42] utilise une cuve prismatique et mesure la déviation du faisceau pour une variation de pression donnée, le monochromateur étant à prisme. Il étudie ainsi la dispersion de CO_2 . Rollefson et ses collaborateurs ont repris plus tard cette méthode et ont étudié HCl , CH_4 et C_2H_2 [43 à 45]. Le pouvoir de résolution des spectrographes utilisés par tous ces auteurs était toujours trop faible pour pouvoir résoudre la structure fine des spectres des gaz étudiés, de sorte qu'ils n'ont pu mesurer la dispersion entre les raies des bandes de vibration. Ils n'ont obtenu que des courbes de dispersion globales sans structure fine et qui ne pénètrent pas au centre des bandes. A titre d'exemple sur la figure 2 est portée la courbe de dispersion de HCl obtenue par Rollefson. De plus, la dis-

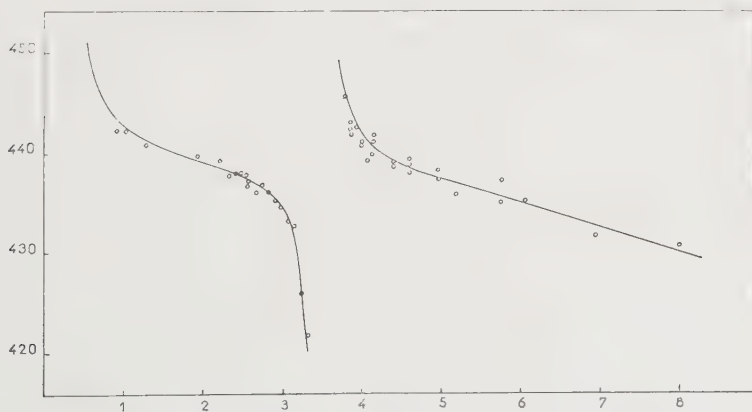


FIG. 2. — Courbe de dispersion de HCl , d'après R. & A.H. Rollefson [43]. En abscisse, longueur d'onde en microns ; en ordonnée, $(n - 1) \cdot 10^6$.

persion due aux bandes harmoniques n'a jamais pu être mise en évidence. Dans l'étude présente, nous avons utilisé un interféromètre et un spectrographe à réseau de grand pouvoir de résolution. De cette façon, nous avons obtenu sans difficulté une bonne précision sur la mesure de l'indice et nous avons pu étudier la structure fine de la dispersion dans une bande infrarouge [52 à 54].

L'acide chlorhydrique nous a paru le gaz le plus convenable pour cette étude. HCl possède en effet un faible moment d'inertie et ses raies de rotation sont très espacées ; les théories des intensités des molécules diatomiques ont été récemment très développées, comme nous l'avons vu, et les calculs sont relativement simples.

Nous donnerons dans ce chapitre une description de l'appareillage et des méthodes de mesures, ainsi qu'une étude de la précision et des limites d'utilisation de ces méthodes. Nous nous sommes étendu assez largement sur l'influence de la largeur de fente du spectrographe, quoique la plupart des mesures aient été faites dans un domaine où cette influence reste négligeable. Nous pensons cependant que cette discussion peut servir comme point de départ d'une étude expérimentale dans la zone de dispersion anormale comprise entre les deux extrêmes de la courbe de dispersion à l'intérieur d'une raie. Cette étude n'a été qu'ébauchée dans ce mémoire.

1. Appareillage. — Un interféromètre du type Michelson est placé devant un spectrographe à réseau et est éclairé en lumière parallèle. Sur l'un des bras de l'interféromètre, se trouve une cuve qui peut être remplie avec le gaz dont on veut mesurer l'indice. Les franges d'interférence, projetées sur la fente d'entrée du spectrographe, sont tracées au moyen d'un enregistreur à plume, qui reçoit,

après amplification, le signal d'une cellule photorésistante placée à la suite de la fente de sortie du spectrographe. L'ensemble de cet appareillage est schématisé sur la figure 3.

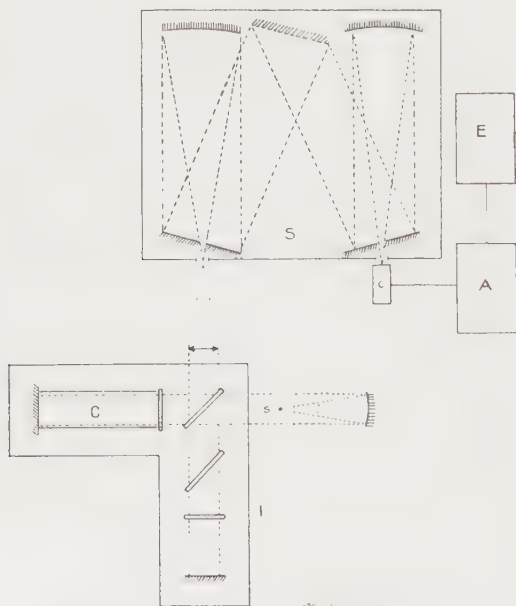


FIG. 3. — S, spectrographe ; I, interféromètre ; s, source ; C, cuve ; c, cellule ; A, amplificateur ; E, enregistreur.

1. Spectrographe. — Le réseau est utilisé suivant le montage de Pfund et toujours dans le premier ordre. Le flux lumineux est modulé à 125 Hz. Pour les mesures dans la première harmonique, à $1,7 \mu$, nous avons utilisé un réseau à 600 traits/mm et une cellule au sulfure de plomb et pour la fondamentale, à $3,4 \mu$, un réseau à 300 traits/mm et une cellule au tellure de plomb refroidie par l'air liquide. Dans les meilleures conditions, la limite de résolution atteint

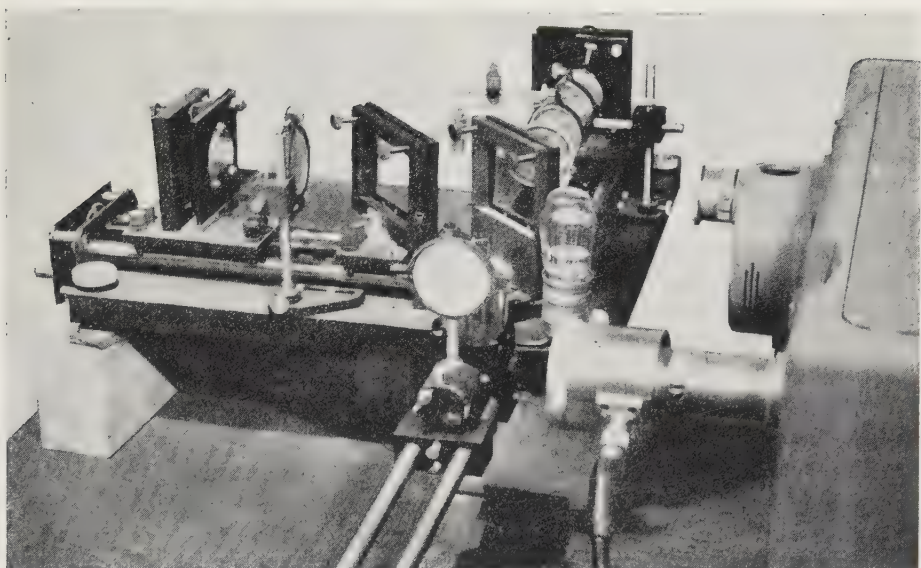


FIG. 4.

$0,3 \text{ cm}^{-1}$ mais, par suite du manque de luminosité de l'interféromètre, elle était toujours supérieure à cette valeur.

2. Interféromètre. — L'interféromètre du type Michelson (quelquefois appelé interféromètre de Twyman-Green), éclairé en lumière parallèle, est représenté sur la figure 4. Les pièces optiques sont supportées par une platine horizontale massive. L'un des miroirs est disposé sur un chariot glissant sur deux rails cylindriques. Des vis micrométriques appuient sur une lame-ressort fixée à une colonnette d'acier. La colonnette maintient le support du miroir et sa déformation sous l'action de vis permet de modifier l'orientation de celui-ci avec beaucoup de sensibilité. Une vis micrométrique sans fin, placée entre les rails, entraîne le chariot parallèlement à lui-même et permet le réglage de la différence de chemin optique.

Le deuxième miroir est encastré rigidement dans une pièce massive supportée directement par la platine. La cuve à gaz, de 25 cm de long, s'applique par une face contre ce miroir. L'autre face est fermée par une fenêtre transparente. Le fluorure de lithium étant attaqué rapidement par HCl , nous avons recouvert la face intérieure de la lame d'une couche d'un produit commercial « anti-acide », dont l'épaisseur était suffisamment faible pour ne pas absorber le rayonnement ni altérer le contraste des franges.

La lame semi-réflectrice est recouverte d'un film de sélénium déposé par évaporation sous vide. Le sélénium n'absorbe pratiquement pas dans l'infrarouge et son indice élevé (2,5 environ) lui donne un bon pouvoir réflecteur, malgré un effet de polarisation assez grand, puisque la lame est inclinée à 45° sur les faisceaux incidents. Son pouvoir réflecteur pour de la lumière naturelle et sous cette incidence est d'environ 25 %. Nous avons essayé des couches semi-réflectrices métalliques



FIG. 5. — C, cuve ; S, piège à glace carbonique ; A, piège à air liquide.

(Al et Au) mais elles ont été abandonnées à cause d'une forte absorption lorsqu'on atteint les pouvoirs réflecteurs nécessaires.

La lame semi-réflectrice et la fenêtre de la cuve sont compensées optiquement par des lames d'épaisseur et d'inclinaison égales. Toutes les lames sont en fluorure de lithium, transparent jusqu'à 6μ . Les miroirs sont métallisés à l'or. L'interféromètre est éclairé par un filament de Nernst placé au foyer d'un miroir concave et les franges sont projetées sur la fente d'entrée du spectrographe par une lentille de sel gemme.

Le réglage de l'interféromètre se fait très aisément en observant les franges en lumière monochromatique.

3. Etalonnage en fréquence. — Le spectrographe a été étalonné par interpolation entre les raies de HCl dont les fréquences sont connues, la rotation du réseau étant repérée sur un tambour gradué. La précision est d'environ $0,1\text{ cm}^{-1}$.

4. Mesure des pressions et températures. — La pression dans la cuve est mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure en U placé devant une règle graduée. La précision est d'environ $\pm 0,1\text{ mm}$ de mercure.

La température du gaz dans la cuve est mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure gradué en dixièmes de degré. Son réservoir est placé dans une petite chambre sur le dessus de la cuve de façon à être en dehors du faisceau lumineux. La précision peut être estimée à $\pm 0,05^\circ$.

5. Remplissage de la cuve. — Le dispositif est représenté par la figure 5. L'ensemble est en pyrex à l'exception du tube de raccord à la cuve, en polyéthylène. L'acide chlorhydrique est conservé dans une réserve de 6 l. Un piège à air liquide permet d'en condenser une partie pour utilisation. Un deuxième piège, à glace carbonique, est en communication avec la cuve de manière à assurer une dessiccation constante du gaz.

L'acide chlorhydrique a été préparé par action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium. Pour remplir la cuve, nous laissons évaporer lentement l'acide chlorhydrique condensé dans le piège.

2. Principe des mesures. — L'interféromètre est réglé de façon à avoir des franges à l'infini. La différence de marche correspondant à la frange centrale est

$$\delta = 2l(n - n_a) + d_a n_a + d_1 n_1,$$

où l est la longueur de la cuve, n l'indice du gaz dans la cuve, n_a , n_1 les indices de l'air ambiant et du matériel transparent respectivement et où d_a et d_1 sont les différences de chemins géométriques dans le milieu gazeux et dans les lames transparentes respectivement.

d_1 est rendu nul par réglage de la lame compensatrice de la lame semi-réfléchissante, de sorte que les petites différences d'épaisseur entre les lames sont compensées. En toute rigueur, par suite de la dispersion du fluorure de lithium, la compensation ne peut être réalisée pour toutes les longueurs d'onde, mais de toute façon d_1 reste très petit et négligeable.

L'ordre d'interférence de la frange centrale est

$$s = \delta \nu = [2l(n - n_a) + d_a n_a + d_1 n_1] \nu,$$

où ν est la fréquence en cm^{-1} .

Deux méthodes de mesure ont été employées. L'une, par variation de pression, donne la valeur absolue de l'indice à une fréquence donnée : l'autre donne directement la dispersion de l'indice, en faisant varier la fréquence à pression constante.

1. Mesure absolue de l'indice. — Soit n_0 l'indice rapporté aux conditions normales. Pour un gaz, on peut admettre avec une très bonne approximation que n_0 et n sont liés par la relation

$$n - 1 = (n_0 - 1) f(p, t),$$

où $f(p, t)$ est une fonction de la pression p et de la température t , qui sera étudiée plus loin.

La mesure consiste à faire varier la pression du gaz dans la cuve de p_1 à p_2 , à longueur d'onde fixe. Le nombre de franges défilant donne la variation $s_1 - s_2$ de l'ordre d'interférence :

$$s_1 - s_2 = 2l[n(p_1, t_1) - n(p_2, t_2)] \nu,$$

d'où l'indice rapporté aux conditions normales :

$$(II.1) \quad n_0 - 1 = \frac{s_1 - s_2}{2l[\nu(p_1, t_1) - \nu(p_2, t_2)]}.$$

La seule précaution à prendre durant la mesure est d'assurer la constance de la température de l'air ambiant, pour ne pas faire varier n_a ni la longueur des bras de l'interféromètre.

L'interféromètre était simplement protégé des mouvements de l'air par une enveloppe de carton. Avant de faire les mesures nous attendions la stabilité de l'ordre d'interférence en vérifiant qu'il ne défilait aucune frange à pression constante. La stabilité était obtenue environ 1 h après l'allumage du filament de Nernst.

2. Mesures relatives. — La méthode consiste à enregistrer un spectre cannelé du gaz.

La cuve est vidée et l'interféromètre réglé sur la frange d'ordre zéro. On a alors

$$(II.2) \quad 2l(1 - n_a) + d_a n_a + d_1 n_1 = 0,$$

d'où, lorsque la cuve est remplie,

$$s = 2l(n - 1)v.$$

On suppose que les termes $d_a n_a$ et $d_1 n_1$ ne varient pas avec v , car d_1 est très petit et la dispersion de l'air négligeable. La relation (II.2) est alors valable quel que soit v . Le réglage est fait en lumière blanche par déplacement du miroir mobile jusqu'à l'obtention de la frange noire d'ordre zéro.

Le spectre est pris à pression et température constantes. La différence d'ordre d'interférence entre deux fréquences v_1 et v_2 est alors

$$s_1 - s_2 = 2l \{ v_1 [n(v_1) - 1] - v_2 [n(v_2) - 1] \}.$$

Donc, si l'on connaît l'indice à la fréquence v_2 , l'indice à la fréquence v_1 est donné par

$$(II.3) \quad n(v_1) - 1 = \left\{ \frac{s_1 - s_2}{2l} + v_2 [n(v_2) - 1] \right\} \frac{1}{v_1}.$$

Remarquons que, si la dispersion est négligeable, $n(v_1) = n(v_2)$, l'interfrange en cm^{-1} est alors

$$v_1 - v_2 = \frac{1}{2l(n - 1)}.$$

Ainsi pour une cuve de 25 cm pleine d'acide chlorhydrique sous la pression atmosphérique

$$v_1 - v_2 \simeq \frac{1}{50 \times 4.10^{-4}} \simeq 50 \text{ cm}^{-1};$$

tout resserrement ou écartement des franges autour de cette valeur indique la présence de dispersion.

3. Indice rapporté aux conditions normales. Toutes les mesures sont rapportées aux conditions normales ($p = 760 \text{ mm}$, $t = 0^\circ\text{C}$). D'après Barrell & Sears [58], l'indice à la pression p et la température t est donné par la formule

$$(II.4) \quad n - 1 = K \frac{p}{1 + \alpha t} \left\{ 1 + \left[\frac{K}{6(1 + \alpha t)} - \delta_t \right] p \right\},$$

où K est un coefficient ne dépendant que de la longueur d'onde, α le coefficient de dilatation du gaz parfait et

$$\delta_t = \frac{1}{p_c} \left[\frac{9 T_c}{128 T} \left(1 - \frac{6 T_c^2}{T^2} \right) \right];$$

T est la température absolue, p_c et T_c respectivement la pression et la température critique du gaz.

L'indice rapporté aux conditions normales est donc

$$n_0 - 1 = (n - 1) \frac{760(1 + \alpha t)}{p} \frac{\left[1 + \left(\frac{K}{6} - \delta_0 \right) 760 \right]}{\left\{ 1 + \left[\frac{K}{6(1 + \alpha t)} - \delta_t \right] p \right\}}.$$

Dans l'expression (II.4) la quantité entre accolades est très voisine de 1, donc

$$K \simeq (n_0 - 1)/760.$$

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, $p_c = 81,6$ atm, $t_c = 51,4^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, pour une température voisine de 24°C ,

$$\text{II.5) } n_0 - 1 = (n - 1) \frac{760}{p} (1 + 3,66 \cdot 10^{-3} t) \frac{1,007\,71}{1 + 7,7 \cdot 10^{-6}}.$$

Examinons la validité de nos deux approximations, à savoir prendre K et t constants dans l'expression

$$\frac{1 + \left(\frac{K}{6} - \delta_0 \right) 760}{1 + \left[\frac{K}{6(1 + \alpha t)} - \delta_t \right] p}.$$

L'erreur commise sur K conduit à une erreur sur l'indice donnée par

$$\frac{\Delta n_0}{n_0 - 1} \simeq -\frac{\Delta K}{6} [760(1 + \alpha t) - p].$$

Dans le cas le plus défavorable $p = 0$ et, en admettant une variation maximum d'indice de 10^{-4} , $\Delta K \simeq \Delta n_0/760 = 10^{-4}/760$, d'où $\Delta n_0 \simeq 0,6 \cdot 10^{-8}$, avec $n_0 - 1 \simeq 4 \cdot 10^{-4}$ (HCl dans les conditions normales).

Cette erreur est beaucoup plus faible que la limite de précision de nos mesures.

De même, l'erreur commise du fait que la température du gaz n'est jamais exactement 24°C est absolument négligeable, même pour des variations de température de plusieurs dizaines de degrés.

Nous utiliserons donc la formule (II.5) dans tous les cas. La fonction $f(p, t)$ du paragraphe précédent s'écrit ainsi

$$\text{II.6) } f(p, t) = \frac{(1 + 7,70 \cdot 10^{-6} p) p}{760 \times 1,007\,71 (1 + 3,66 \cdot 10^{-3} t)}.$$

4. Précision des mesures. — a) *Mesure absolue.* — D'après (II.1) et (II.6) la valeur approchée de l'indice est

$$n_0 - 1 \simeq \frac{s_1 - s_2}{2 l v} \frac{760}{\frac{p_1}{1 + \alpha t_1} - \frac{p_2}{1 + \alpha t_2}}$$

et, si l'on néglige la dispersion, l'erreur sur n_0 est

$$\frac{\Delta n_0}{n_0 - 1} \simeq \frac{2 \Delta s}{|s_1 - s_2|} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{2 \Delta p}{|p_1 - p_2|} + \frac{\alpha (p_1 + p_2)}{|p_1 - p_2|} \Delta t + \frac{\Delta v}{v}.$$

Prenons le cas où la mesure est faite de $p_1 \simeq 0$ à $p_2 \simeq 760$ mm dans la bande fondamentale de HCl. Il défile pour une longueur de cuve de 25 mm environ 60 franges. Les erreurs sont estimées être les suivantes : $\Delta s = 0,05$, $\Delta l = 0,02$ mm, $\Delta p = 0,1$ mm, $\Delta t = 0,05^\circ\text{C}$, $\Delta v = 0,1 \text{ cm}^{-1}$, d'où $\Delta n_0/(n_0 - 1) = 3,5/1\,000$ et, pour $n_0 - 1 \simeq 400 \cdot 10^{-6}$, $\Delta n_0 = 1,4 \cdot 10^{-6}$.

Dans le cas de la première harmonique, le nombre de franges est doublé, la précision est améliorée : $\Delta n_0 = 10^{-6}$.

Si l'on ne s'intéresse qu'aux valeurs relatives, $\Delta l/l$ n'intervient plus. Pour la fondamentale, $\Delta n_0 = 10^{-6}$ et pour l'harmonique, $\Delta n_0 = 0,6 \cdot 10^{-6}$.

Si la mesure est faite dans une zone de forte dispersion, il faut tenir compte de la dépendance de n_0 vis-à-vis de la fréquence, qui introduit une erreur

$$\Delta n_0 = \frac{dn_0}{dv} \Delta v.$$

b) *Mesure relative.* — La formule (II.3) peut se mettre sous la forme

$$n(v_1) - n(v_2) = \frac{s_1 - s_2}{2 l v_1} - \frac{v_1 - v_2}{v_1} [n(v_2) - 1].$$

Cette méthode n'est utilisée que dans les zones de forte dispersion, à savoir entre les raies de la bande de vibration-rotation. Dans ce cas $(v_1 - v_2)/v_1 \leq 1/100$.

Donc l'erreur sur $n(v_2) - 1$ est divisée au moins par 100 et est par suite négligeable. Dans les régions étudiées, il défile plusieurs franges entre deux raies de rotation, le terme en $(s_1 - s_2)/2lv_1$ est donc le plus important,

$$n(v_1) - n(v_2) \simeq \frac{s_1 - s_2}{2 l v_1}$$

et, sous les conditions normales,

$$(II.7) \quad n_0(v_1) - n_0(v_2) \simeq \frac{s_1 - s_2}{2 l v_1} \frac{760}{p} (1 + \alpha t),$$

d'où

$$\frac{\Delta [n_0(v_1) - n_0(v_2)]}{n_0(v_1) - n_0(v_2)} \simeq \frac{2 \Delta s}{s_1 - s_2} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta v_1}{v_1} + \frac{\Delta p}{p} + \alpha \Delta t.$$

Le terme le plus important est l'erreur relative sur le nombre de franges. En ne gardant que ce terme, avec (II.7), on a

$$\Delta [n_0(v_1) - n_0(v_2)] \simeq \frac{\Delta s}{l v_1} \frac{760}{p} (1 + \alpha t)$$

pour la fondamentale et, pour $p = 760$, on a $\Delta [n_0(v_1) - n_0(v_2)] \simeq 1,3 \cdot 10^{-6}$; la précision est du même ordre que précédemment. Cependant, l'erreur reste la même quelle que soit la dispersion. Cette dernière a pour effet de resserrer les franges, ce qui ne modifie pas sensiblement la précision du repérage des maxima et des minima d'interférence.

La méthode du spectre cannelé présente les avantages suivants :

- 1° la précision reste bonne même dans les régions de forte dispersion ;
- 2° les mesures sont rapides.

En effet, il suffit de prendre quelques spectres cannelés de l'ensemble de la bande à différentes pressions pour avoir un très grand nombre de points expérimentaux. Ainsi, en se bornant à repérer les maxima et les minima des franges d'un seul spectre, on obtient entre deux raies intenses de la fondamentale de HCl une douzaine de points de la courbe de dispersion, dès que la pression dépasse 200 mm environ.

Naturellement, la méthode n'est avantageuse que si la dispersion est suffisamment forte. Dans la première harmonique de l'acide chlorhydrique à la pression

atmosphérique et pour une longueur de cuve de 25 cm, il passe moins d'une frange entre deux raies ; la méthode ne peut donc être appliquée.

3. **Contraste des franges. Influence de la largeur des fentes.** — L'utilisation des méthodes interférométriques est limitée essentiellement par deux facteurs : l'absorption du gaz et le pouvoir de résolution du spectrographe. Comme l'interféromètre est réglé de telle sorte que les différences de chemin optique entre les deux faisceaux soient très faibles, le rayon du premier anneau du système de franges circulaires est toujours très grand par rapport aux dimensions de la fente d'entrée du spectrographe et il n'y a pas de limitation de contraste de ce fait.

1. **Influence de l'absorption.** — Nous supposons les effets de largeur de fente négligeables. Après amplification, l'intensité du signal enregistré est proportionnelle à l'intensité de la lumière reçue par la fente d'entrée. Si t est la transmission de la cuve, l'équation des franges s'écrit

$$(II.8) \quad I = \frac{I_0}{2} (1 + t + 2\sqrt{t} \cos \varphi),$$

où I est l'élongation de la plume de l'enregistreur et φ la différence de phase entre les deux ondes.

Le contraste est défini par la relation $C = I_{\max}/I_{\min}$, donc

$$C = \left(\frac{\sqrt{t} + 1}{\sqrt{t} - 1} \right)^2 ;$$

t est une fonction exponentielle de la pression, $t = e^{-\beta p}$, d'où

$$(II.9) \quad C = \left(\frac{e^{-\beta p/2} + 1}{e^{-\beta p/2} - 1} \right)^2 .$$

Lorsque la pression p croît à partir de 0, le contraste diminue et tend asymptotiquement vers 1.

L'amplitude des franges étant $I_0 \sqrt{t}$, il suffit d'augmenter l'amplification du signal de la cellule pour augmenter I_0 , donc l'amplitude. Mais on est rapidement arrêté dans cette voie par la présence du bruit de fond de la cellule, qui est amplifié dans les mêmes proportions. On peut admettre que les franges ne sont plus visibles lorsque leur amplitude est égale au bruit de fond, d'où, si ΔI est le bruit de fond amplifié, $I_0 \sqrt{t} \geq \Delta I$ et $\sqrt{t} \geq \Delta I/I_0$, donc $\sqrt{t} \geq \Delta i/i_0$, où i_0 est le signal reçu par la cellule et Δi son bruit de fond.

Δi est sensiblement indépendant de l'énergie reçue par la cellule. Il y a donc avantage à avoir i_0 le plus grand possible si l'on veut observer les franges de faible contraste. La seule façon d'accroître i_0 est d'augmenter les largeurs des fentes du spectrographe. Mais nous verrons que là aussi se trouve une limite.

2. **Influence du pouvoir de résolution.** — Les fentes d'entrée et de sortie du spectrographe sont toujours égales ; nous désignerons leur largeur commune par f . Nous supposerons de plus les phénomènes de diffraction négligeables ainsi

que les aberrations du système optique. Dans ces conditions, on montre que l'énergie atteignant le récepteur est

$$(II.10) \quad e(v_i) = \int_{-f}^{+f} (f - |\nu|) i(v_i + \nu) d\nu,$$

où $\nu = v - v_i$ (pour un exposé détaillé de cette question, voir [40]) ; v_i est la fréquence correspondant au centre des fentes ; $i(\nu)$ est l'énergie des radiations de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$ et traversant la fente d'entrée de largeur unité, en supposant son éclairement uniforme.

Nous avons

$$i(\nu) = \frac{i_0}{2} (1 + t + 2\sqrt{t} \cos \varphi).$$

Envisageons en premier lieu le cas simple où la transmission t ne varie pas sensiblement dans l'intervalle $-f, +f$. (II. 10) s'écrit

$$e(v_i) = \frac{i_0}{2} \left[(1 + t) f^2 + 2\sqrt{t} \int_{-f}^{+f} (f - |\nu|) \cos \varphi(v_i + \nu) d\nu \right]$$

et supposons que φ varie linéairement avec ν dans le même intervalle,

$$\varphi = \varphi(v_i) + \frac{d\varphi}{dv_i} \nu + \dots$$

On obtient alors

$$e(v_i) = \frac{i_0}{2} \left\{ (1 + t) + 4\sqrt{t} \frac{1 - \cos \frac{d\varphi}{dv_i}}{f^2 \left(\frac{d\varphi}{dv_i} \right)^2} \cos \varphi \right\} f^2.$$

Le contraste des franges diminue à mesure que la dispersion augmente. Elles disparaissent lorsque $d\varphi/dv_i = 2\pi/f$ et comme $\varphi \simeq 4\pi l (n_0 - 1) \frac{p}{760} \nu$, nous avons, en négligeant le terme en $n_0 - 1$,

$$\frac{d\varphi}{dv_i} \simeq \frac{4\pi l p \nu}{760} \frac{dn_0}{dv_i}.$$

Les franges disparaissent lorsque la dispersion atteint la valeur

$$dn_0/dv_i = 380/flp\nu.$$

Pour effectuer des mesures dans une région de forte dispersion, il est donc nécessaire d'utiliser des fentes aussi fines que possible.

Ainsi à $3\,000\text{ cm}^{-1}$, pour une cuve de 25 cm , une pression de 760 mm et des fentes de 1 cm^{-1} , les franges disparaissent pour $dn_0/dv_i \simeq 6.10^{-6}$. Pour cette valeur l'absorption est toujours très forte, c'est elle qui pratiquement joue le plus grand rôle dans l'affaiblissement des franges et le contraste sera toujours représenté avec une bonne approximation par la formule (II.9).

Le calcul exact de $e(v_i)$, en faisant intervenir l'absorption et la dispersion, est très difficile, car t et n sont des fonctions de v assez compliquées. Cependant, il se pose un problème important : les positions des maxima ou minima des franges enregistrées subissent un déplacement par rapport aux positions correspondant aux valeurs entières ou demi-entières de l'ordre d'interférence des franges monochromatiques à la fréquence v_i . Il est donc nécessaire d'apporter une correction à l'indice calculé par la formule (II.4), lorsque $s_1 - s_2$ représente le nombre de franges enregistrées entre les pressions p_1 et p_2 . Examinons ceci avec quelques détails.

(II.10) peut s'écrire

$$e(v_i) = \int_0^{+f} (f - v) i(v_i + v) dv + \int_{-f}^0 (f + v) i(v_i + v) dv.$$

Nous supposons f petit. Nous pouvons développer chaque intégrale en série de Taylor suivant les puissances de f . On obtient aisément la formule suivante :

$$(II.11) \quad e(v_i) = 2f^2 \left[\frac{1}{2!} i(v_i) + \frac{1}{4!} \frac{\partial^2 i(v_i)}{\partial v_i^2} f^2 + \frac{1}{6!} \frac{\partial^4 i(v_i)}{\partial v_i^4} f^4 + \dots \right];$$

les maxima et les minima des franges défilant lorsque p varie, sont déterminés par les solutions de l'équation

$$(II.12) \quad \frac{\partial e(v_i)}{\partial p} = 0.$$

Lorsque la largeur de fente est infiniment fine et que l'absorption est négligeable, les maxima et minima sont donnés par $\varphi_0 = 2k\pi$, où $2k = 0, 1, 2, 3, \dots$, et la valeur de l'indice calculée par (II.1) est correcte. L'influence de la largeur de fente et de l'absorption introduit un déplacement $d\varphi$ d'un maximum ou d'un minimum. Nous le supposons petit.

$e(v_i)$ étant une fonction paire de f , on peut mettre également $d\varphi$ sous la forme d'une série des puissances paires de f et la correction dn à apporter à l'indice sera donc de la forme $dn = a_0 + a_1 f^2 + a_2 f^4 + \dots$.

Le calcul des coefficients $a_0, a_1, a_2, \dots$ peut se faire à l'aide des expressions (II.11) et (II.12), si nous connaissons les formules de dispersion et d'absorption.

Pour simplifier le calcul, nous supposons que le coefficient d'absorption $\chi = \beta p$ et l'indice n varie linéairement dans l'intervalle $-f, +f$. En outre, nous nous bornerons aux deux premiers termes du développement en série des puissances de f . Avec ces hypothèses, la condition $de(v_i)/dp = 0$ donne

$$(II.13) \quad e^{-\chi/2} \left[-\frac{\partial \chi}{\partial p} + \frac{f^2}{12} \chi' \left(2 \frac{\partial \chi'}{\partial p} - \chi' \frac{\partial \chi}{\partial p} \right) \right] + \\ + \left\{ -\frac{\partial \chi}{\partial p} + \frac{f^2}{12} \left[\frac{2\varphi'}{p} (\chi' \varphi - 2\varphi') + \chi' \frac{\partial \chi'}{\partial p} - \frac{\chi'^2 - 4\varphi'^2}{4} \frac{\partial \chi}{\partial p} \right] \right\} \cos \varphi + \\ + \left\{ -\frac{2\varphi}{p} + \frac{f^2}{12} \left[\frac{4\chi' \varphi' - (\chi'^2 - 4\varphi'^2) \varphi}{2p} + 2\varphi' \frac{\partial \chi'}{\partial p} - \varphi \chi' \frac{\partial \chi}{\partial p} \right] \right\} \sin \varphi = 0,$$

où

$$\varphi = 4 \pi l (n_0 - 1) \frac{\nu_1 p}{760}, \quad \chi' = \frac{d\chi}{d\nu_1} \quad \text{et} \quad \varphi' = \frac{d\varphi}{d\nu_1}.$$

En supposant la variation $d\varphi$ petite, on a $\cos \varphi \simeq (-1)^{2k}$, $\sin \varphi \simeq (-1)^{2k} d\varphi$, avec $2k = 0, 1, 2, \dots$

Nous verrons au chapitre III que la méthode employée pour déterminer la variation d'ordre d'interférence en fonction de la pression fait disparaître les alternances dues à la présence du coefficient $(-1)^{2k}$. Aussi pouvons-nous, dans la formule (II.13), négliger le terme en $e^{-\chi/2}$. On obtient

$$d\varphi = \frac{p}{2\varphi} \frac{\partial \chi}{\partial p} + \frac{p^2}{12} \left[\frac{p\chi'}{2\varphi} \frac{\partial \chi'}{\partial p} + \frac{p^2}{4\varphi} \frac{\partial \chi'^2}{\partial p} - \left(\chi' p \frac{\partial \chi}{\partial p} + \frac{p^2}{2\varphi^2} \frac{\partial \chi}{\partial p} \frac{\partial \chi'}{\partial p} - \chi' \right) \varphi' - \frac{2\varphi'^2}{\varphi} \right].$$

Nous pouvons poser

$$\varphi \simeq 2k\pi, \quad \varphi' = \frac{4\pi l p}{760} \left[n_0 - 1 + \nu_1 \frac{dn_0}{d\nu_1} \right] \simeq 2k\pi D,$$

où

$$D = \frac{1}{n_0 - 1} \frac{dn_0}{d\nu_1};$$

k est le nombre de franges qui ont défilé à partir de la pression nulle jusqu'à la pression p .

Exprimée en fraction d'interfrange, la correction qu'il faut ajouter au nombre de franges enregistrées est alors

$$dk = -\frac{p}{8\pi^2 k} \frac{\partial \chi}{\partial p} + \frac{p^2}{12} \left\{ 2p \frac{\partial \chi'}{\partial p} + p^2 \frac{\partial \chi'^2}{\partial p} \right\} \frac{\chi'}{16\pi^2 k} + \chi' k D - \left(p \frac{\partial \chi'}{\partial p} + \chi' \right) \frac{\partial \chi}{\partial p} \frac{pD}{8\pi^2 k} - 2k D^2 \frac{p^2}{12}.$$

Le terme indépendant de p^2 est seulement dû à la variation de la transmission avec la pression. Cette variation est toujours suffisamment faible pour que les approximations faites dans le calcul de ce terme puissent être considérées comme valables dans toutes les circonstances. Il est aisé de calculer son ordre de grandeur. En effet, χ est une fonction de la pression et de la fréquence, qui, au voisinage du centre ν_0 d'une raie, a la forme

$$\chi = \frac{A p^2}{(\nu - \nu_0)^2 + \frac{\gamma_0 p^2}{4}}.$$

On en déduit

$$\frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial p} = \frac{2}{p} \frac{p \gamma_0^2}{2(\nu - \nu_0)^2 + \frac{\gamma_0 p^2}{2}}.$$

On a donc toujours

$$p \frac{\partial \chi}{\partial p} < 2 \chi.$$

On peut admettre que les franges ne sont plus visibles lorsque la transmission tombe au-dessous de 1/100 ce qui correspond à $\chi \simeq 5$. Pour toutes nos mesures nous avons $k > 5$, d'où

$$\frac{1}{8 \pi^2 k} p \frac{d\chi}{dp} < \frac{1}{40}.$$

Ce terme est inférieur à la précision sur le nombre de franges. Il est donc négligeable.

Parmi les termes en f^2 , le premier représente l'influence des variations de χ et χ' avec la pression, le deuxième l'influence de la dispersion et de la variation de χ avec la fréquence. Le dernier terme représente l'influence de la dispersion seule ; il est très faible, $dn_0/d\nu_i$ ne dépassant pas $6 \cdot 10^{-6}$, comme nous l'avons vu. Remarquons que la fente peut couvrir une partie importante de la zone de dispersion anormale et, par suite, l'hypothèse de la linéarité de n et de χ devient inacceptable.

Il est préférable de prendre pour la correction d'indice une formule empirique du type

$$(II.14) \quad dn = A(\nu) f^2$$

et de déterminer $A(\nu)$ par deux mesures avec des largeurs de fentes différentes.

En résumé, il apparaît que loin du centre des raies d'absorption, où la dispersion est faible, il est avantageux d'utiliser des fentes assez larges afin d'enregistrer les franges avec le moins de bruit de fond possible. Au contraire près du centre des raies, la dispersion devenant extrêmement forte, il est nécessaire de réduire le plus possible la largeur de fente et d'effectuer une correction pour obtenir la valeur exacte de l'indice.

III. Résultats expérimentaux

Nous présentons, dans ce qui suit, l'ensemble des résultats expérimentaux auxquels les théories exposées au chapitre I sont appliquées.

Auparavant, un paragraphe est consacré aux procédés de calcul des courbes de dispersion par la formule de Kramers. Comme il faut tenir compte d'un grand nombre d'éléments, les calculs numériques sont assez complexes et quelques simplifications ont dû être introduites.

Dans le deuxième paragraphe, nous exposons les résultats des mesures d'indice.

La comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux fait l'objet d'un troisième paragraphe. En particulier les éléments de matrice du moment dipolaire électrique sont déterminés pour la fondamentale et la première harmonique, ainsi que la grandeur de l'interaction de la rotation avec la vibration.

Enfin, dans le dernier paragraphe, nous montrons comment les résultats précédents peuvent être utilisés à l'étude de la variation du moment dipolaire électrique en fonction de la distance interatomique.

1. Principe du calcul de la dispersion. — 1. Calcul théorique de la dispersion à 24° C pour la fondamentale et la première harmonique. — L'indice à l'intérieur des bandes de vibration-rotation de l'acide chlorhydrique est calculé à partir de la formule de Kramers (I.44) ou de la formule (I.44') dans les cas où la largeur de raie γ ne peut être négligée. On a vu que les termes dus aux transitions électroniques, à la rotation et à la vibration-rotation se séparent suivant la formule (I.50).

Le terme $(n-1)_{VR}$, où interviennent les transitions entre tous les niveaux de vibration, est donné par (I.51).

Nous effectuerons le calcul pour le gaz à 24° C. Dans ce cas, la population des niveaux de vibration excités est négligeable et nous n'avons pas à tenir compte des termes provenant de transitions entre ces niveaux.

Examinons en premier lieu le cas où la fréquence est voisine des fréquences des raies de la fondamentale et où γ reste négligeable. Les termes dus aux harmoniques sont négligeables. Le terme $(n-1)_{VR}$ peut s'écrire

$$(III.1) \quad (n-1)_{VR} = \frac{4 \pi N}{3 h c \sum_{m>0} |2m-1| e^{-E_{R(m)}/kT}} \sum_m \frac{\nu_m |m| |\mu_0^1(m)|^2 e^{-E_{R(m)}/kT}}{\nu_m^2 - \nu^2}.$$

où $E_R(m)$ est l'énergie de rotation du niveau le plus bas de la transition correspondant à la fréquence ν_m .

Rappelons que $m = -J''$ pour la branche P, $m = J'' + 1$ pour la branche R. D'après (I.48), nous avons

$$E_R(m) = h c [B_0 J(J+1) - D_0 J^2(J+1)^2]$$

et, d'après (I.45) et (I.47), l'élément de matrice vibrationnel du moment dipolaire peut se mettre sous la forme

$$(III.2) \quad |\mu_0^1(m)|^2 = |R^{1012} (1 + c_1 m + c_2 m^2)|^2,$$

où $|c_2| \ll |c_1| \ll 1$.

Nous avons à calculer, pour chaque fréquence, les termes

$$(III.3) \quad \begin{aligned} A(\nu) &= \alpha \sum_m \frac{\nu_m |m| e^{-E_{R(m)}/kT}}{\nu_m^2 - \nu^2}, \\ B(\nu) &= \alpha \sum_m \frac{\nu_m |m| m e^{-E_{R(m)}/kT}}{\nu_m^2 - \nu^2}, \\ C(\nu) &= \alpha \sum_m \frac{\nu_m |m^3| e^{-E_{R(m)}/kT}}{\nu_m^2 - \nu^2}, \end{aligned}$$

où

$$\alpha = \frac{4 \pi N}{3 h c \sum_{m>0} |2m-1| e^{-E_{R(m)}/kT}};$$

m varie au plus de -15 à $+15$ car, à partir de $|m| > 15$, $\exp[-E_R(m)/kT]$ devient suffisamment petit pour que le terme correspondant soit négligeable.

(III.4) s'écrit maintenant

$$(III.4) \quad (n-1)_{VR} = |R^{10}|^2 [A(\nu) - c_1 B(\nu) + c_2 C(\nu)] ;$$

$|R^{10}|^2$, c_1 et c_2 sont à déterminer à l'aide des résultats expérimentaux.

Le calcul de A , B et C est très long puisque, pour chacune de ces quantités, il faut évaluer environ 30 termes pour chaque fréquence. De plus, il est nécessaire de tenir compte de l'effet isotopique et d'effectuer le calcul pour $^1\text{H}-^{35}\text{Cl}$ et $^1\text{H}-^{37}\text{Cl}$, ce qui double le nombre de termes. Nous avons évalué l'indice dans la bande fondamentale pour 500 fréquences environ. Au total, près de 30 000 divisions par des termes du type $\nu_m^2 - \nu^2$ seraient nécessaires pour un calcul rigoureux. Aussi, plusieurs simplifications ont-elles été introduites et une méthode graphique a été utilisée.

Nous avons tout d'abord calculé l'indice au centre de l'intervalle séparant deux raies consécutives d'un spectre fictif d'une molécule fictive $\text{H}-^{35,49}\text{Cl}$ dont la fréquence de chaque raie se situe au centre de gravité des fréquences des deux raies du doublet dû à $\text{H}-^{35}\text{Cl}$ et à $\text{H}-^{37}\text{Cl}$, en considérant ces deux raies comme ayant un rapport de poids égal au rapport des concentrations des deux isotopes. Autrement dit, nous supposons que la courbe de dispersion est linéaire au voisinage du centre de l'intervalle séparant deux raies consécutives de chaque molécule isotopique. Cependant, une telle méthode introduit une erreur que nous allons évaluer ; soient ν_1 et ν_2 les fréquences de deux raies consécutives de la molécule fictive. Nous pouvons admettre que dans le calcul à la fréquence $\nu_0 = (\nu_1 + \nu_2)/2$, seuls les termes des raies ν_1 et ν_2 interviennent. Les autres termes sont suffisamment faibles pour que leur variation puisse être considérée comme linéaire en ν_0 . La contribution des termes des raies de fréquences ν_1 et ν_2 peut s'écrire

$$(III.5) \quad n' - 1 = \frac{f_1}{\nu_1^2 - \nu_0^2} + \frac{f_2}{\nu_2^2 - \nu_0^2} \simeq \frac{1}{2\nu_0} \left[\frac{f_1}{\nu_1 - \nu_0} + \frac{f_2}{\nu_2 - \nu_0} \right].$$

Si on tient compte des raies de chaque doublet, on a l'expression

$$(n-1)_{VR} \simeq \frac{1}{2\nu_0} \left[\frac{(1-q)f_1}{\nu_1 + q\Delta\nu - \nu_0} + \frac{(1-q)f_2}{\nu_2 + q\Delta\nu - \nu_0} + \frac{qf_1}{\nu_1 - (1-q)\Delta\nu - \nu_0} + \frac{qf_2}{\nu_2 - (1-q)\Delta\nu - \nu_0} \right],$$

où $\Delta\nu$ est la séparation des raies isotopiques et q la concentration relative en molécules $\text{H}-^{37}\text{Cl}$. En développant en série suivant les puissances de $\Delta\nu$, on obtient

$$(n-1)_{VR} = (n' - 1)_{VR} + \frac{4q(1-q)\Delta\nu^2}{\nu_0(\nu_2 - \nu_1)^3} (f_2 - f_1) + \dots$$

Le terme correctif ne dépasse jamais 10^{-7} .

Pour calculer les autres points de la courbe de dispersion entre deux raies, l'approximation précédente n'est plus valable, la courbure de la courbe devenant forte dès que l'on s'éloigne du centre de l'intervalle. Aussi, nous avons calculé

quelques points dans l'intervalle séparant les raies pour la molécule fictive, puis nous avons décalé l'abscisse des points de la quantité $q \Delta\nu$ en réduisant les ordonnées dans le rapport $1 - q$. De cette façon, on obtient la courbe de dispersion pour la molécule $\text{H-}^{35}\text{Cl}$. De même, la courbe de dispersion de la molécule $\text{H-}^{37}\text{Cl}$ s'obtient en décalant les abscisses de $-(1 - q) \Delta\nu$ et en réduisant les ordonnées dans le rapport q . La courbe du gaz réel s'obtient en sommant les ordonnées des deux courbes. Une légère erreur s'introduit du fait que la méthode ne tient pas compte de la différence de valeurs des constantes spectroscopiques pour les deux isotopes. On se rend compte aisément que cette erreur est tout à fait négligeable.

De cette manière, nous avons tracé les courbes de variation de $A(\nu)$ entre tous les doublets de la bande fondamentale, en s'approchant à 2 ou 3 cm^{-1} du centre des raies.

Les courbes de variation de $B(\nu)$ et $C(\nu)$ n'ont été tracées que pour la molécule fictive $\text{H-}^{35,49}\text{Cl}$, car la contribution à l'indice de ces termes est beaucoup plus faible que celle de $A(\nu)$ et les erreurs dues à l'effet isotopique sont négligeables.

Nous avons également calculé l'indice beaucoup plus près du centre des raies $P(1)$ de la fondamentale et nous avons dû tenir compte dans la formule de Kramers de la contribution exacte des deux termes du doublet $P(1)$, tandis que les autres termes étaient toujours ceux de la molécule fictive.

Quant à l'indice dans la première harmonique, nous nous sommes borné à n'effectuer le calcul qu'au voisinage du doublet $R(2)$. Dans tous les calculs relatifs à la fondamentale, nous avons négligé l'effet de la largeur de raie mais, comme nous le verrons par la suite, il a été nécessaire de tenir compte pour l'harmonique de la largeur γ des raies $R(2)$. Dans ces conditions, au voisinage de $R(2)$ et en séparant les termes dus à $R(2)$ des autres, l'indice peut s'écrire avec une bonne approximation

$$\begin{aligned}
 \text{(III.6)} \quad (n-1)_{\text{VR}} = & \frac{4 \pi N}{3 h c \sum_{m>0} |2m-1| e^{-E_R(m)/kT}} \left\{ \sum_{m=3} \frac{\nu_m |m| |\mathbb{M}_0^2(m)|^2}{\nu_m^2 - \nu^2} e^{-E_R(m)/kT} + \right. \\
 & + 3 \frac{|\mathbb{M}_0^2(3)|^2}{35\nu_3 + 37\nu_3} \left[\frac{35\nu_3 - \nu}{(35\nu_3 - \nu)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} (1-q) e^{-35E_R(3)/kT} \right. \\
 & \left. \left. + \frac{37\nu_3 - \nu}{(37\nu_3 - \nu)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} q e^{-37E_R(3)/kT} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

où $35\nu_3$, $37\nu_3$, $35E(3)$, $37E(3)$ désignent les fréquences et les énergies de rotation des niveaux de départ des raies $R(2)$.

Lorsque ν est voisin de $35\nu_3$ et de $37\nu_3$, les termes sous le signe Σ sont petits et on peut les calculer en négligeant l'effet isotopique et l'interaction vibration-rotation.

Nous avons posé, quel que soit m ,

$$|\mathbb{M}_0^2(m)| \simeq |\mathbb{M}_0^2(3)|$$

et (III.6) peut s'écrire sous la forme

$$(III.6') \quad (n-1)_{VR} \left| \frac{11_0^2}{(3)} \right|^2 f'(v).$$

De plus, nous avons pris pour les fréquences ν_m où $m \neq 3$ exactement le double des fréquences correspondantes de la fondamentale, en posant

$$(\nu_m^2 - \nu)_{1^{\text{re}} \text{ harmonique}} = 4 (\nu_m^2 - \nu^2)_{\text{fondamentale}}.$$

De cette façon, les calculs de $f(v)$ faits pour la fondamentale sont utilisables. Seuls les termes relatifs à $R(2)$ ont été calculés exactement.

Les valeurs des constantes spectroscopiques et des fréquences des raies de la bande fondamentale sont celles données par Mills, Thompson & Williams [46] et celles citées dans le livre de Herzberg [37].

Les fréquences des raies de la première harmonique sont déduites des valeurs expérimentales de Meyer & Levin [47] en appliquant la formule (I.24) :

$$\nu = \nu_0 + (B_{\nu'} + B_{\nu''}) m + (B_{\nu'} - B_{\nu''} - D_{\nu'} + D_{\nu''}) m^2 - 2 (D_{\nu'} + D_{\nu''}) m^3 - (D_{\nu'} - D_{\nu''}) m^4.$$

Les déterminations de ces derniers auteurs étant anciennes, donc peu précises, nous avons utilisé les valeurs des coefficients B_{ν} et D_{ν} déduites des mesures dans la fondamentale et nous avons pris pour ν_0 la valeur qui s'accorde le mieux aux résultats de Meyer & Levin. L'ensemble de toutes les constantes utilisées se trouvent portées dans le tableau I.

TABLEAU I

H- ³⁵ Cl	
$B_{\nu} = 10,594\,3 - 0,304\,2 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$	[46]
$D_{\nu} = 5,301 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-6} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$	[46]
$\omega_e = 2\,989,74$	[37]
Fondamentale [46] :	
$\nu = 2\,886,01 + 20,580\,2\,m - 0,304\,2\,m^2 - 0,002\,091\,m^3 + 8 \cdot 10^{-6}\,m^4$	
1 ^{re} harmonique (d'après [47]) :	
$\nu = 5\,668,09 + 20,276\,m - 0,608\,4\,m^2 - 0,002\,068\,m^3 + 14 \cdot 10^{-6}\,m^4$	
H- ³⁷ Cl	
$B_{\nu} = 10,578\,5 - 0,303\,5 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$	[46]
$D_{\nu} = 5,30 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-6} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$	[46]
$\omega_e = 2\,989,47$	[37]
Fondamentale [46] :	
$\nu = 2\,883,89 + 20,550\,1\,m - 0,303\,5\,m^2 - 0,002\,085\,m^3 + 8 \cdot 10^{-6}\,m^4$	
1 ^{re} harmonique (d'après [47]) :	
$\nu = 5\,664,08 + 20,247\,m - 0,607\,1\,m^2 - 0,002\,068\,m^3 + 14 \cdot 10^{-6}\,m^4$	

Les valeurs de $(n-1)_E + (n-1)_R$ sont celles données par R. & A. H. Rollefson [43]. Ces auteurs ont utilisé pour $(n-1)_E$ une extrapolation dans l'infrarouge des mesures d'indice dans l'ultraviolet de J. C. & M. Cuthbertson [48], en ajoutant une constante pour que l'accord soit meilleur avec leur expérience. Ils calculent $(n-1)_R$ par la formule (I.51) en utilisant un moment dipolaire permanent égal à 1,1 debye. Cette valeur est légèrement supérieure à celle de 1,09 debye environ, trouvée par les mesures de constantes diélectriques [49], mais la correction est négligeable aux fréquences où nous avons travaillé. De toute façon, les valeurs de R. & A. H. Rollefson s'accordent avec leurs mesures de dispersion qui s'étendent sur un grand domaine spectral (fig. 2) et nos propres mesures, dans un domaine beaucoup plus restreint, ne sont pas en désaccord avec ces résultats, comme nous le verrons. La variation de $(n-1)_E + (n-1)_R$ en fonction de la fréquence dans la région de la fondamentale est représentée sur la figure 6.

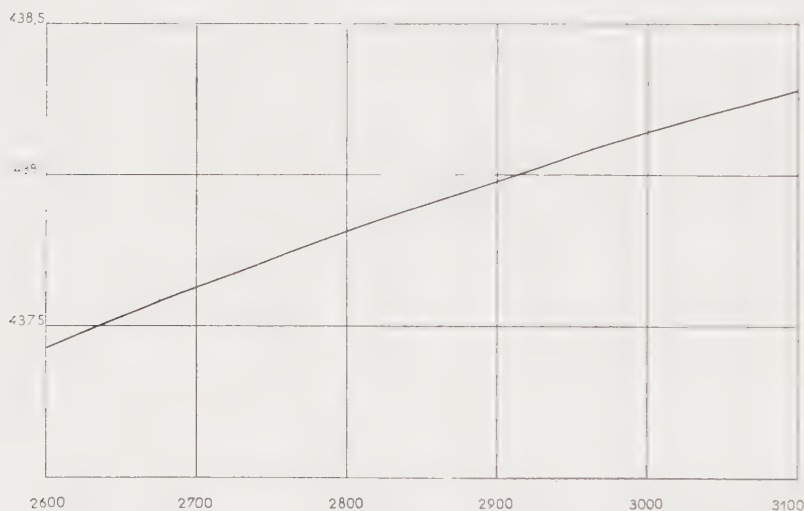


Fig. 6. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $[(n-1)_E + (n-1)_R] 10^6$.

2. Correction de température. — Les calculs précédents ont tous été effectués pour un gaz à 24° , l'indice étant ramené aux conditions normales. Les mesures ont été faites à des températures qui différaient parfois de plusieurs degrés de cette température. Aussi il est nécessaire de déterminer l'influence des variations de température sur la courbe de dispersion.

Comme les variations relatives de température envisagées sont faibles, nous pouvons utiliser un développement en série de Taylor limité au premier terme.

Nous avons vu que l'on avait approximativement

$$\sum_j (2j+1) e^{-E(j)/kT} \sim \frac{kT}{h\nu B_0}$$

et, pour le calcul approché que nous faisons, nous pouvons mettre l'indice sous la forme

$$(n - 1)_{VR} \simeq \sum_m \frac{D_m(\nu) e^{-E_R(m)/kT}}{T}$$

Une variation dT de la température entraîne une variation dn de l'indice donnée par

$$(III.7) \quad dn = \left[-\frac{(n - 1)_{VR}}{T} + \frac{1}{kT} \sum_m \frac{D_m(\nu) e^{-E_R(m)/kT}}{T} E_R(m) \right] dT.$$

Le calcul du coefficient de dT a été fait pour les fréquences des centres des intervalles entre deux raies de la molécule fictive $H^{35,49}Cl$ dans l'approximation de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide, en prenant pour dérivée du moment dipolaire $M_1 = dM/dr = 1$ debye/Å. Le résultat est donné dans le tableau II.

TABLEAU II. — *Correction de température au centre de l'intervalle m_1, m_2*

m_1	m_2	$\left(\frac{dn}{dT} \right) 10^3 \text{ à } 24^\circ C$
— 13,	— 12	0,006
— 12,	— 11	0,008
— 11,	— 10	0,010
— 10,	— 9	0,010
— 9,	— 8	0,008
— 8,	— 7	0,000
— 7,	— 6	— 0,011
— 6,	— 5	— 0,028
— 5,	— 4	— 0,044
— 4,	— 3	— 0,048
— 3,	— 2	— 0,039
— 2,	— 1	— 0,026
— 1,	1	— 0,012
1,	2	— 0,019
2,	3	0,018
3,	4	0,058
4,	5	0,080
5,	6	0,072
6,	7	0,005
7,	8	— 0,004
8,	9	— 0,006
9,	10	— 0,004
10,	11	— 0,022
11,	12	— 0,020

Pour les fréquences s'écartant du centre ν_0 de chaque intervalle, on peut, d'après (III.5) et (III.7), écrire approximativement, lorsque ν est entre ν_m et ν_{m+1} ,

$$\frac{dn - dn(\nu_0)}{dT} \simeq \frac{1}{T} \left\{ \frac{D_m(\nu)}{T} \left[\frac{E_R(m)}{kT} - 1 \right] e^{-E_R(m)/kT} + \frac{D_{m+1}(\nu)}{T} \left[\frac{E_R(m+1)}{kT} - 1 \right] e^{-E_R(m+1)/kT} \right\}.$$

Les courbes $[dn - dn(v_0)]/dT$ ont été tracées entre les raies de la fondamentale (fig. 7) avec les mêmes hypothèses simplificatrices que précédemment.

De cette façon, tous les résultats expérimentaux ont été ramenés à la température de 24° pour être comparés à la théorie. Les corrections ont toujours été de très faible valeur, de l'ordre de 10^{-7} au maximum.

Nous n'avons pas fait de correction de température pour les mesures dans l'harmonique. Elles sont en effet tout à fait négligeables à la température des mesures.

2. Mesures de la dispersion. - 1. Mesure dans la bande fondamentale.

La méthode de mesure absolue par variation de la pression à longueur d'onde fixe a été utilisée au centre de l'intervalle séparant deux raies consécutives de la molécule fictive.

La pression variait d'environ 0 à environ 760 mm de mercure. L'absorption du gaz n'était jamais gênante, les mesures étant faites loin des maxima d'absorption. Aucune correction de largeur de fente n'était nécessaire. Nous avons utilisé une largeur de 1 cm^{-1} environ, mais nous avons vérifié qu'une largeur double aurait pu être employée sans correction appréciable.

Les mesures s'effectuaient de la manière suivante : l'acide chlorhydrique, condensé dans le piège à air liquide, était vaporisé doucement dans la cuve préalablement vidée, jusqu'à une pression d'environ 760 mm. Puis HCl était condensé de nouveau jusqu'à ce qu'une pression voisine de zéro soit obtenue. Le manomètre était préalablement étalonné de façon que la pression puisse être déterminée en connaissant la hauteur du mercure dans l'un des bras seulement du manomètre.

TABLEAU III. — Dispersion dans la bande fondamentale

ν cm^{-1}	(I) $(n-1) \cdot 10^6$ Expérience	(II) $(n-1) \cdot 10^6$ Théorie	(II) — (I)
2 585,05	442,59	443,18	0,59
2 611,96	443,66	444,06	0,40
2 638,42	444,43	445,21	0,78
2 664,45	446,09	446,64	0,55
2 689,92	447,63	448,37	0,74
2 714,94	450,29	450,25	— 0,04
2 739,45	451,53	451,67	0,14
2 763,43	451,64	451,71	0,07
2 786,88	449,87	449,50	— 0,37
2 809,78	444,87	444,71	— 0,13
2 832,12	439,00	438,21	— 0,79
2 853,88	432,93	432,53	— 0,40
2 885,19	440,47	440,19	— 0,28
2 915,58	449,60	449,19	— 0,41
2 934,91	443,84	442,71	— 1,13
2 953,60	444,01	433,68	— 0,33
2 971,64	425,51	425,62	0,11
2 989,02	421,23	420,51	— 0,72
3 005,72	418,74	418,63	— 0,11
3 021,74	419,05	419,16	0,11
3 037,06	420,50	421,24	0,74
3 051,68	424,03	423,59	— 0,44
3 065,67	425,48	425,54	0,06
3 078,62	427,16	427,41	0,25
Ecart moyen = $0,40 \cdot 10^{-6}$			

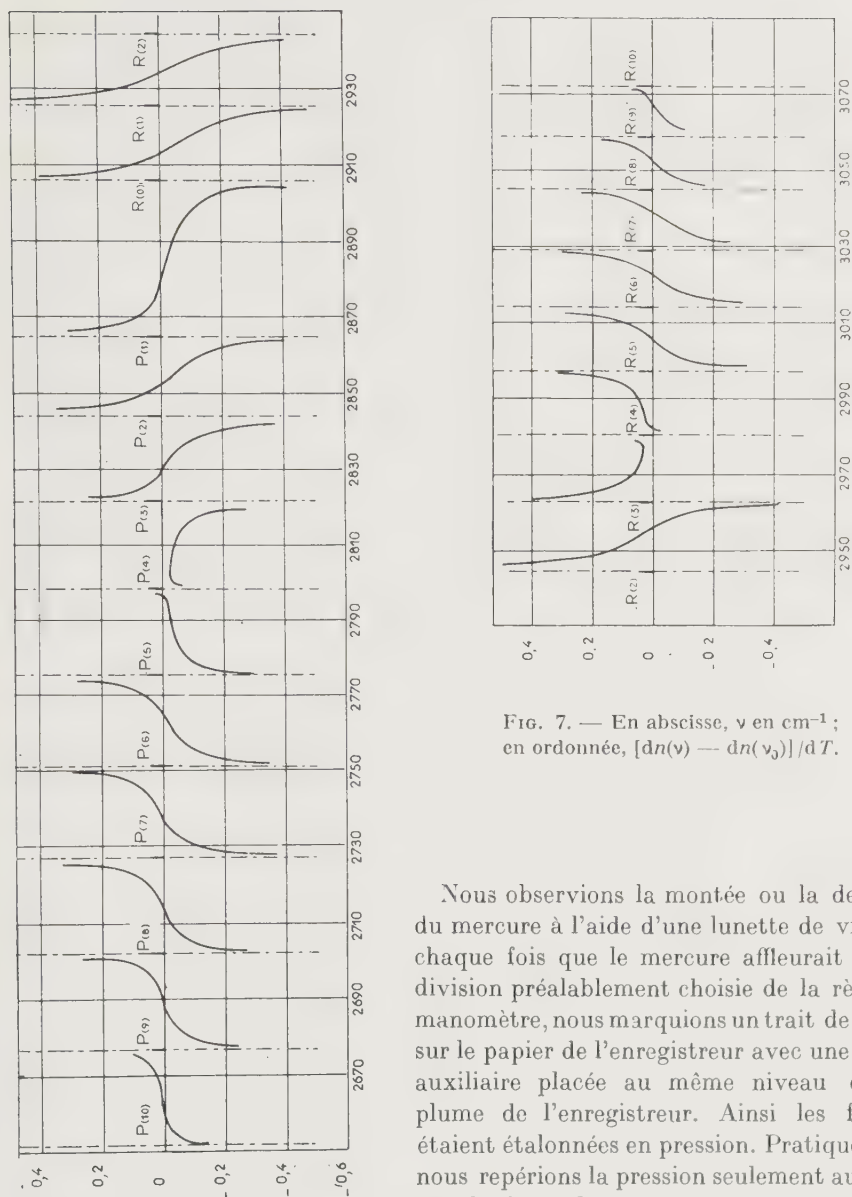


FIG. 7. — En abscisse, v en cm^{-1} ;
en ordonnée, $[dn(v) - dn(v_0)]/dT$.

Nous observons la montée ou la descente du mercure à l'aide d'une lunette de visée et, chaque fois que le mercure affleurait à une division préalablement choisie de la règle du manomètre, nous marquons un trait de repère sur le papier de l'enregistreur avec une plume auxiliaire placée au même niveau que la plume de l'enregistreur. Ainsi les franges étaient étalonnées en pression. Pratiquement, nous repérons la pression seulement au début et à la fin de la mesure et nous comptons le nombre de franges qui défilent entre les deux repères. Faire deux mesures consécutives, l'une en augmentant la pression et l'autre en la diminuant, élimine dans une certaine mesure l'erreur introduite par les variations éventuelles de température des pièces de l'interféromètre et par l'inertie du thermomètre. Les résultats sont donnés dans le tableau III.

Les points expérimentaux sont portés sur la figure 8. Chaque point est la moyenne de 6 mesures.

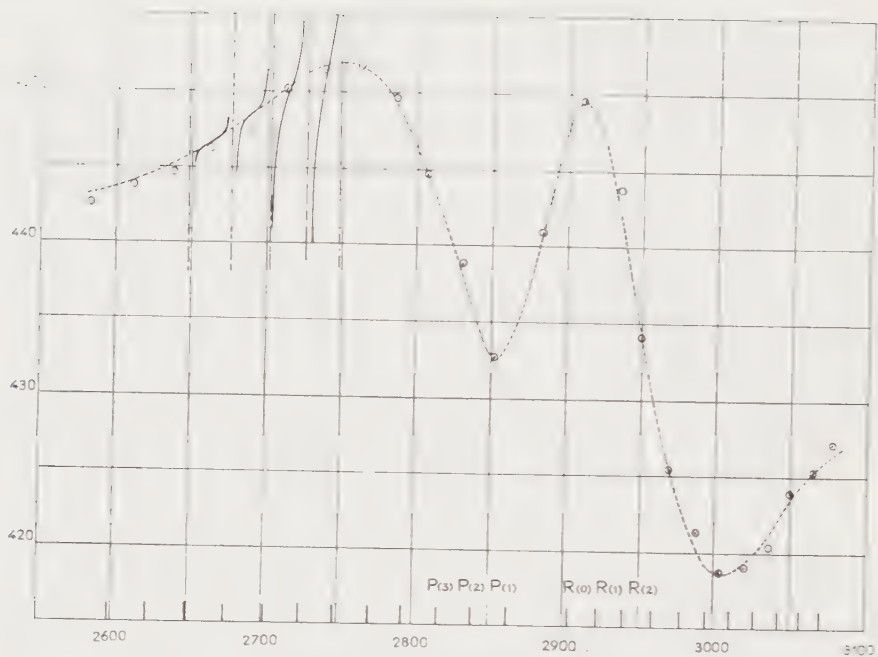


FIG. 8. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $(n-1) 10^6$.

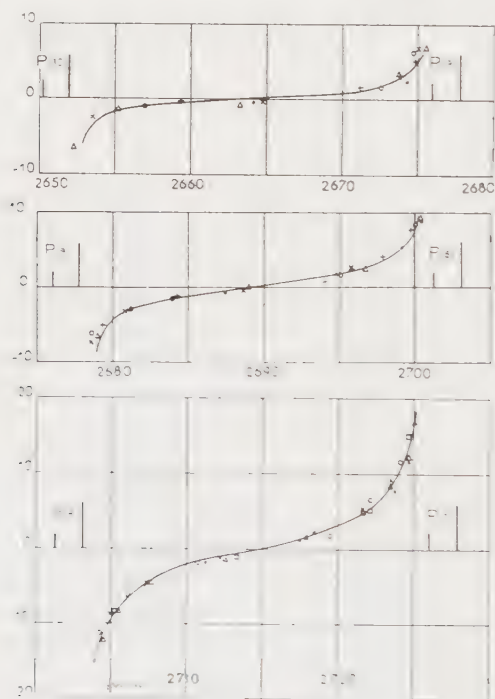
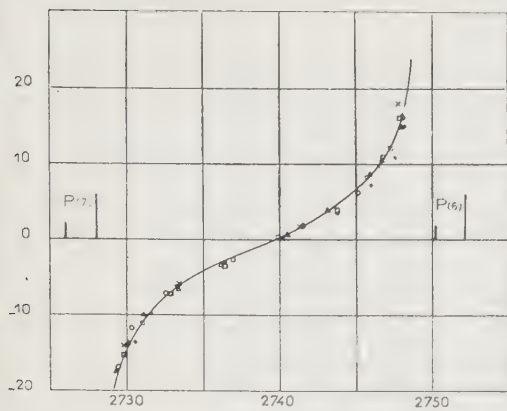


FIG. 9. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$. Pressions en millimètres de mercure: ● 749, Δ 727, + 717, × 681, ○ 566, ◻ 332.



En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$.

FIG. 10. — Pressions en millimètres de mercure : ● 747, ▲ 726, □ 681, ○ 566, × 332.

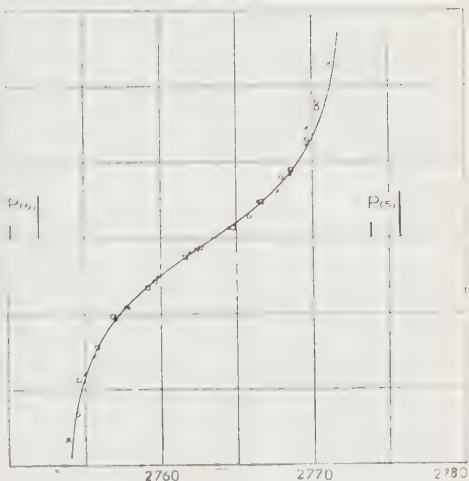


FIG. 11. — Pressions en millimètres de mercure : ● 747, □ 681, ○ 564, × 332.

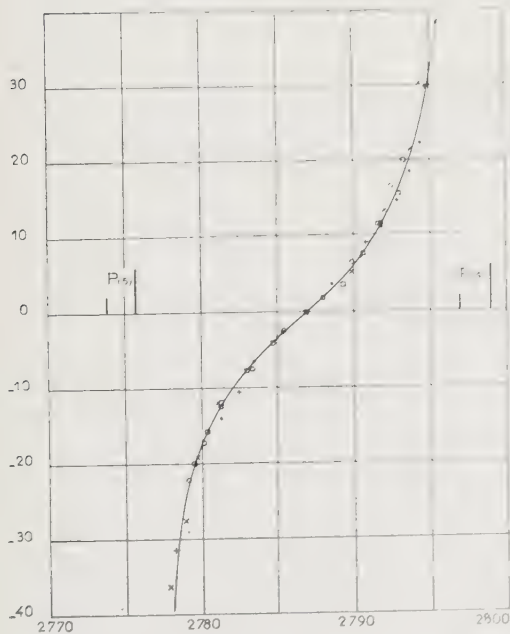


FIG. 12. — Pressions en millimètres de mercure : ● 747, □ 681, ○ 564, × 332, + 297.

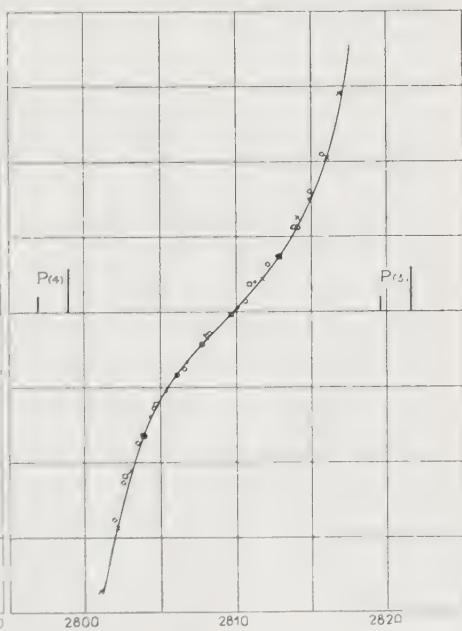


FIG. 13. — Pressions en millimètres de mercure : ● 747, □ 681, ○ 564, × 332.

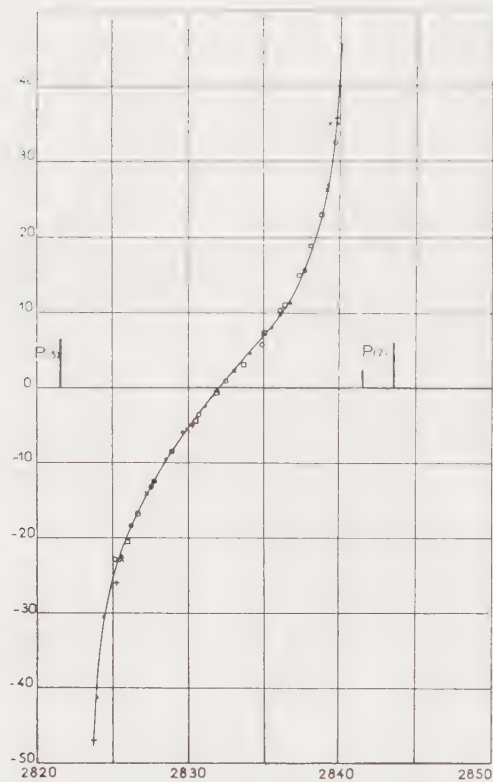


FIG. 14. — Pressions en millimètres de mercure : ● 746, ■ 680, ○ 564, × 332, + 134.

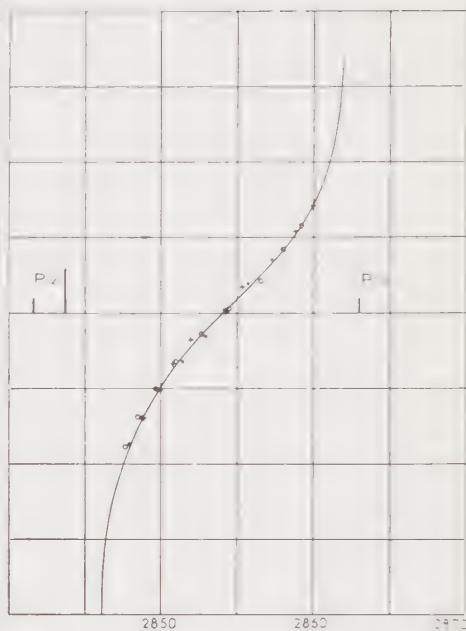


FIG. 15. — Pressions en millimètres de mercure : + 747, ● 740, ○ 725.

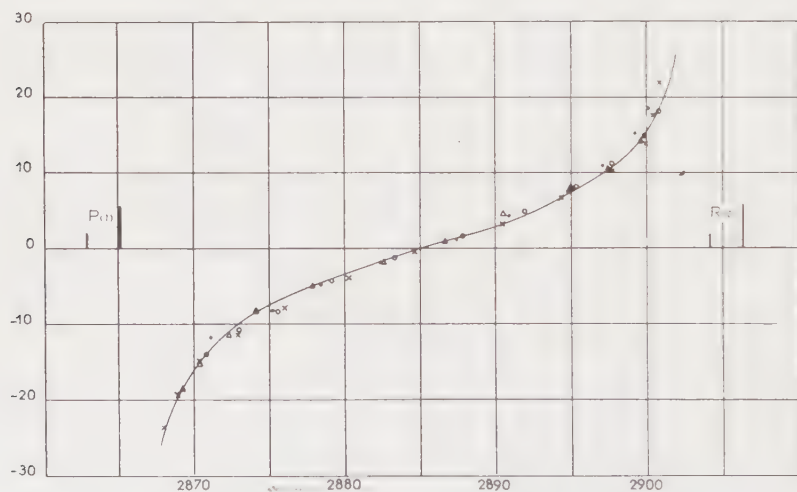
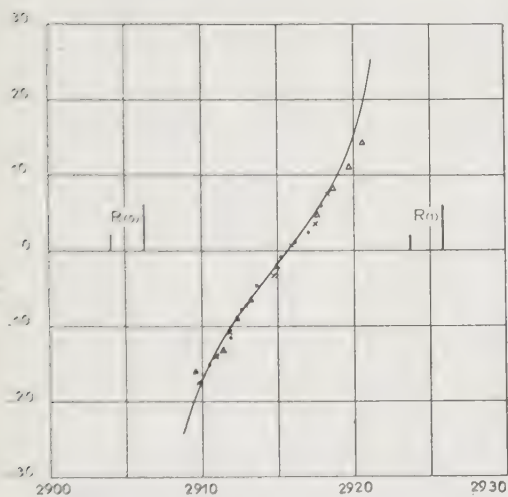


FIG. 16. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$. Pressions en millimètres de mercure : ○ 747, △ 740, ● 723, × 657.



En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$.

FIG. 17. — Pressions en millimètres de mercure : Δ 746, $\bullet$ 738, $\times$ 723.

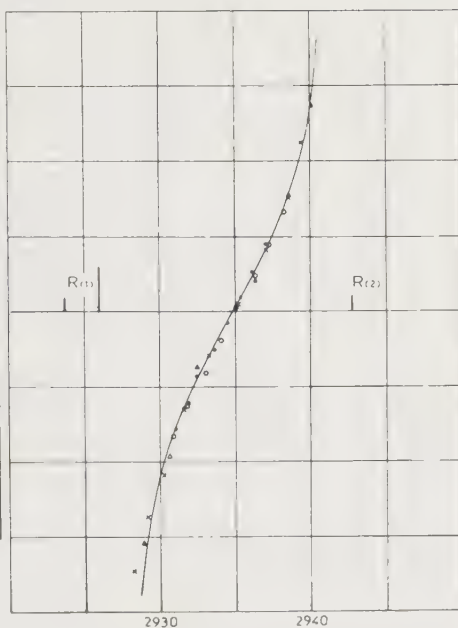


FIG. 18. — Pressions en millimètres de mercure : $\bullet$ 746, $\circ$ 727, $\times$ 372, Δ 226.

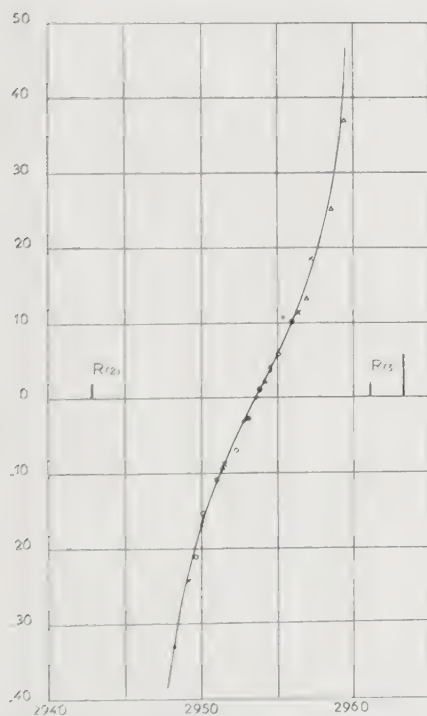
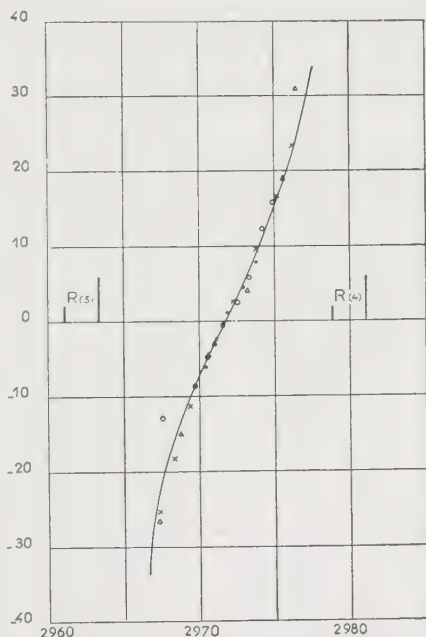


FIG. 19. — Pressions en millimètres de mercure : $\bullet$ 746, $\circ$ 618, $\times$ 372, Δ 226.



En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$.

FIG. 20. — Pressions en millimètres de mercure : $\bullet$ 745, $\circ$ 617, $\times$ 372, Δ 226.

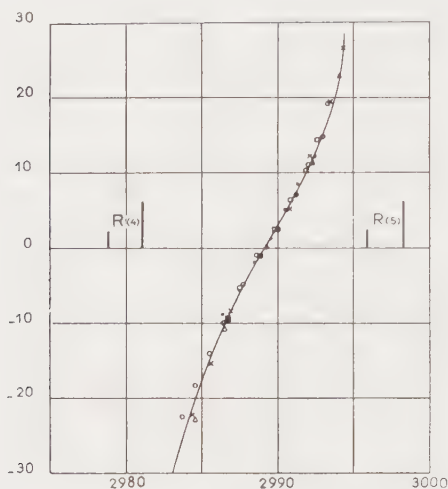


FIG. 21. — Pressions en millimètres de mercure : • 744, □ 660, ○ 617, × 372, Δ 226.

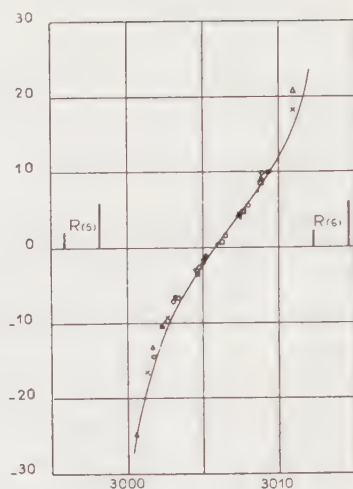


FIG. 22. — Pressions en millimètres de mercure : • 744, □ 660, ○ 615, × 372, Δ 226.

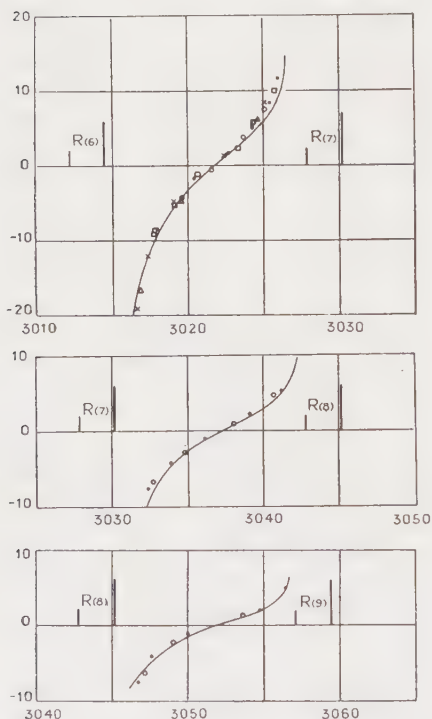


FIG. 23. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$. Pressions en millimètres de mercure : • 743, □ 660, ○ 615, × 372, Δ 226.

La courbe de dispersion théorique, en traits continus, n'a été tracée sur cette figure qu'entre quelques raies de la branche P. La courbe en pointillé représente une courbe fictive coupant la courbe vraie au centre des intervalles séparant les raies fictives de la molécule $\text{H}^{35,49}\text{Cl}$. On remarquera qu'elle possède deux maxima et deux minima, et que son allure générale est semblable à la courbe de dispersion qu'on obtiendrait en ne considérant que les enveloppes des deux branches P et R. On aurait une telle allure de la dispersion si la structure fine de la bande disparaissait, soit par un élargissement des raies, soit par suite d'un pouvoir de résolution insuffisant du spectrographe utilisé.

Les calculs ont été faits pour une répartition des intensités des raies correspondant à une température de 24° . D'après le tableau II, une élévation de température diminuerait l'importance des maxima et des minima en aplatissant la courbe, ce qui correspond à l'étalement des enveloppes des branches P et R. Par

compensation la dispersion aux extrémités de la bande serait augmentée.

L'indice au centre des intervalles étant ainsi déterminé, nous avons pris des spectres cannelés à pression constante. Plusieurs spectres ont été obtenus à des pressions différentes, s'étageant entre 760 et 50 mm environ, de façon à avoir un grand nombre de points expérimentaux. Les maxima et minima étaient étalonnés en fréquence et, comme nous connaissions l'indice au centre de chaque intervalle, les variations de l'indice à partir de cette fréquence étaient calculées par la formule (II.8). Environ 500 points ont pu être mesurés. Il est de peu d'intérêt de donner un tableau des valeurs obtenues. Les points expérimentaux sont reproduits sur les courbes des figures 9 à 23. En ordonnées sont portées les variations de l'indice à partir du centre de l'intervalle. La figure 24 montre un exemple de spectre cannelé. Pour toutes les mesures, la largeur de fente était d'environ $0,8 \text{ cm}^{-1}$. Une largeur double diminuait le contraste des franges, mais ne modifiait pas sensiblement leurs positions.

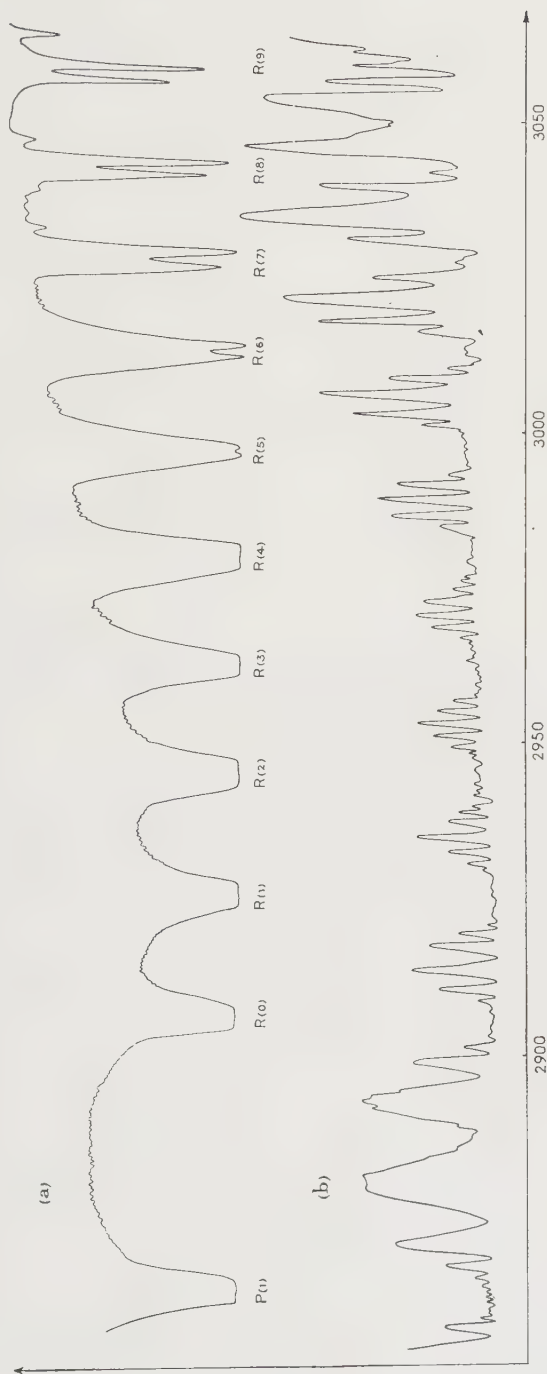


Fig. 24. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, transmission. a) Spectre de HCl; b) spectre cannelé, longueur de cuve 25 cm, pression 582 mm de mercure.

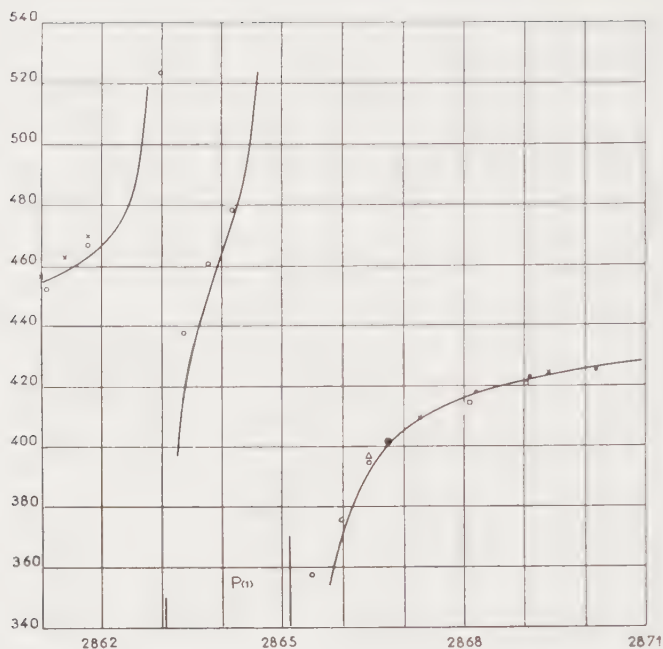


Fig. 25. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée $(n - 1) 10^6$. Pressions en millimètres de mercure : $\circ$ 72, Δ 198, $\times$ 281, $\bullet$ 406 ; $\bullet$ méthode du spectre cannelé.

Nous avons vérifié que la méthode du spectre cannelé et la méthode par variation de pression donnaient les mêmes résultats entre les raies $P(1)$ et $R(0)$ [fig. 25].

2. Mesure au voisinage de la raie $P(1)$. — Nous avons cherché à mesurer l'indice le plus près possible du centre de la raie $P(1)$ de $\text{H-}^{35}\text{Cl}$, afin de vérifier la validité de la formule de Kramers.

Deux séries de mesures ont été faites, l'une avec une largeur de fente de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, l'autre avec une largeur de $1,5 \text{ cm}^{-1}$, afin de déterminer la correction d'indice par la formule (II.14). L'absorption étant très forte, nous devons faire les mesures à faible pression. La figure 26 donne un exemple des enregistrements obtenus.

Les franges étant en petit nombre et mal contrastées, la précision des mesures est très mauvaise. Pour l'améliorer, à chaque mesure nous avons pointé plusieurs pressions intermédiaires entre la pression minimum et la pression maximum et porté sur un graphique le nombre s de franges en fonction de la pression.

Les points doivent se placer de part et d'autre d'une droite dont la pente donne le rapport $\Delta s / \Delta p$, qui nous permet de déterminer l'indice apparent. Un exemple d'une telle mesure est donné sur la figure 27.

Sur la courbe de la figure 28 est portée la différence Δn entre l'indice mesuré avec des fentes de $1,5 \text{ cm}^{-1}$ et l'indice mesuré avec des fentes de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, en fonction de la fréquence. On voit qu'elle décroît très rapidement quand on s'éloigne du centre des raies. Les points expérimentaux de la courbe de dispersion sont

portés sur la figure 25 après correction de largeur de fente par la formule (II.14). La courbe théorique a été calculée avec les valeurs de $|R_0^1|^2$, c_1 et c_2 déterminées à partir des mesures de dispersion précédentes suivant une méthode exposée plus loin.

La formule de Kramers se trouve bien vérifiée loin des raies P(1) ; une légère divergence se manifeste entre 2 868 et 2 865,5 cm^{-1} , mais ne semble pas excéder les erreurs expérimentales. Les points proches du centre des raies s'écartent de la courbe théorique. Il est probable que, par suite du voisinage du minimum de la courbe de dispersion, la correction de largeur de fente n'est plus valable dans ce domaine et il est impossible de déterminer le minimum vrai de la courbe de dispersion à cause de l'importance de la largeur de fente par rapport à la largeur de raie. Benedict, Herman, Moore & Silverman [51] ont montré récemment que la largeur de raie γ est proportionnelle à la pression, $\gamma = \gamma_0 p$ et, pour la raie P(1), ils ont trouvé $\gamma_0 \simeq 0,4 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Près du centre des raies, nos mesures étaient faites à $p \simeq 0,1 \text{ atm}$, d'où $\gamma \simeq 0,04 \text{ cm}^{-1}$.

Par suite de la largeur de fente utilisée, environ 0,5 cm^{-1} , il était difficile de mesurer une largeur de raie aussi petite. De toute façon la valeur de γ reste suffisamment petite pour que nous n'ayons pas eu à en tenir compte dans les calculs loin du centre des raies de la fon-

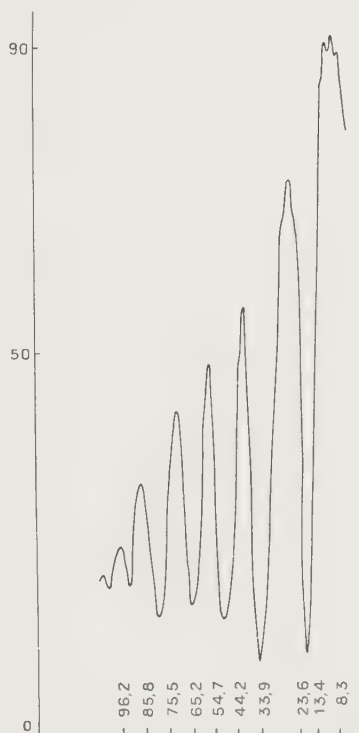


FIG. 26. — En abscisse, pression en millimètres de mercure ; en ordonnée, transmission ($\nu = 2\,866 \text{ cm}^{-1}$).

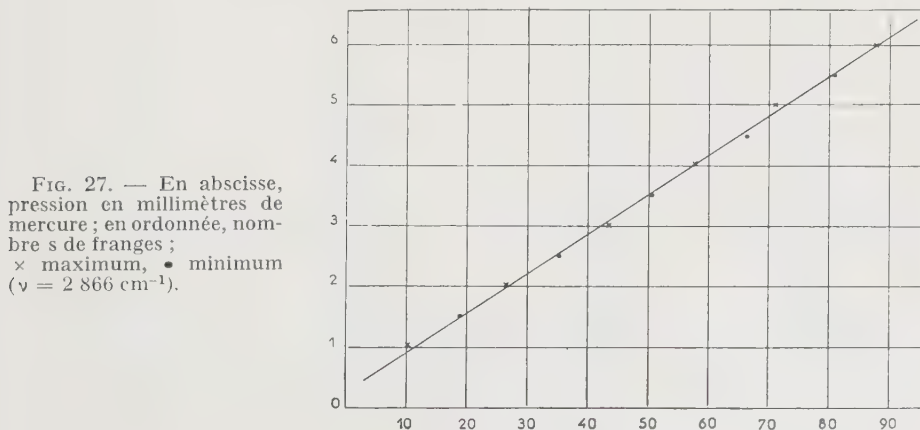


FIG. 27. — En abscisse, pression en millimètres de mercure ; en ordonnée, nombre s de franges ;
x maximum, • minimum
($\nu = 2\,866 \text{ cm}^{-1}$).

damentale. En effet, chaque terme de la formule de dispersion est de la forme

$$\Delta_m (n-1) \sim \frac{\nu_m^2 - \nu^2}{(\nu_m^2 - \nu^2)^2 + \gamma^2 \nu^2}$$

et loin du centre des raies, γ étant petit par rapport à $\nu_m - \nu$,

$$\Delta_m (n-1) \sim \frac{1}{2 (\nu_m - \nu) \nu} \left\{ 1 - \left[\frac{\gamma}{2 (\nu_m - \nu)} \right]^2 \right\}.$$

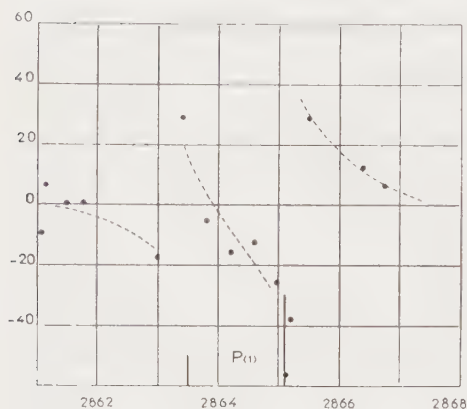


FIG. 28. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$, Δn étant la différence entre les mesures de n pour $f = 1,5 \text{ cm}^{-1}$ et $f = 0,5 \text{ cm}^{-1}$.

A la pression atmosphérique, γ ne dépasse pas $0,6 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies les plus larges et, par exemple à 5 cm^{-1} du centre, on a, pour cette valeur,

$$\left(\frac{\gamma}{\nu_m - \nu} \right)^2 \approx \frac{2}{1000};$$

la correction est déjà complètement négligeable.

3. Mesure dans la première harmonique. — La dispersion étant beaucoup plus faible dans l'harmonique, nous n'avons mesuré l'indice

TABLEAU IV. — Dispersion dans la première harmonique

ν cm^{-1}	(I) $(n-1) \cdot 10^6$ Expérience ($p = 750 \text{ mm}$)	(II) $(n-1) \cdot 10^3$ Théorie	(II) — (I)
5 714,77	440,28	440,31	0,03
5 716,49	440,38	440,44	0,06
5 717,30	440,53	440,52	— 0,01
5 718,10	440,63	440,66	0,03
5 718,50	441,00	440,80	— 0,20
5 718,90	441,31 ⁽¹⁾	441,06	— 0,25
5 719,30	441,21 ⁽¹⁾	440,19	— 1,02
5 719,70	439,78 ⁽¹⁾	439,86	0,08
5 720,10	440,07	440,11	0,04
5 720,50	440,33	440,28	— 0,05
5 721,30	440,70	440,55	— 0,15
5 721,19	440,89	440,97	0,08
5 722,59	441,12	441,35	0,23
5 722,99	441,94 ⁽¹⁾	442,12	0,18
5 723,39	438,32 ⁽¹⁾	440,19	1,87
5 723,79	438,28 ⁽¹⁾	438,20	— 0,08
5 724,19	438,80	438,93	0,13
5 724,67	439,36	439,36	0,00
5 725,31	439,61	439,63	0,02
5 726,60	439,93	439,89	— 0,04
5 727,64	440,00	440,00	0,00
5 729,16	440,02	440,10	0,08
Ecart moyen = $0,07 \cdot 10^{-6}$			

(¹) Points non utilisés pour le calcul de l'élément de matrice.

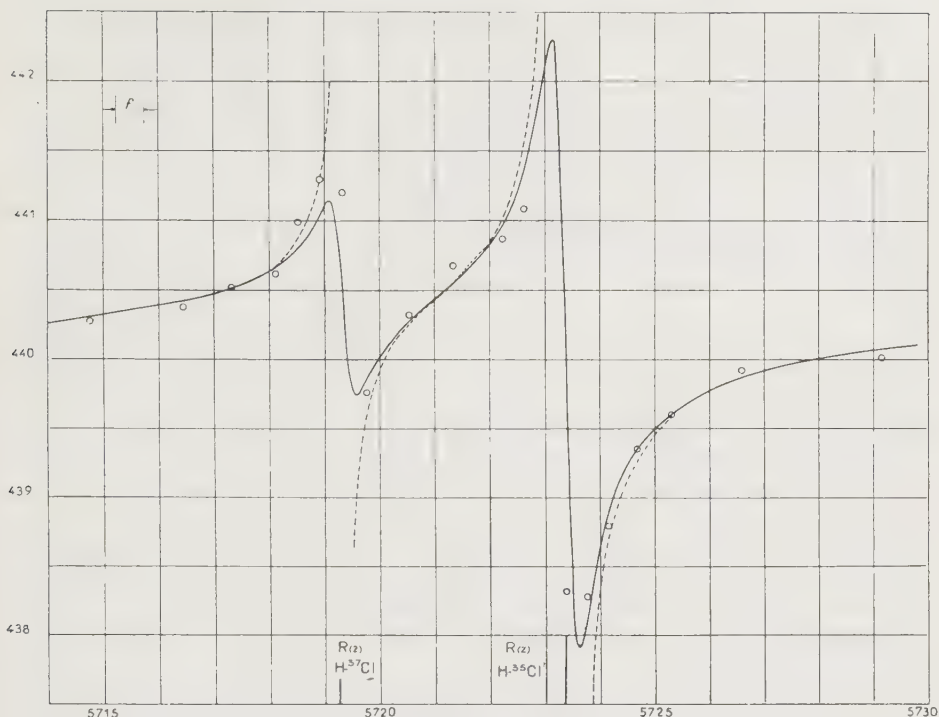


FIG. 29. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $(n - 1) 10^6$. Pression 750 mm de mercure.

qu'au voisinage des raies R(2), les plus intenses. Comme nous l'avons déjà dit au chapitre II, la cuve de l'interféromètre n'était pas assez longue pour pouvoir enregistrer un spectre cannelé; aussi seule la première méthode, par variation de pression, a été utilisée. Le processus des mesures était exactement le même que pour la bande fondamentale mais, comme nous n'étions pas gêné par l'absorption très faible, toutes les mesures ont pu être faites au voisinage de la pression atmosphérique. Les résultats sont portés dans le tableau IV et sur la figure 29. La mesure de l'indice au voisinage des maxima et des minima de la courbe de dispersion est certainement très imprécise, par suite de l'erreur due à la largeur de fente. Le calcul théorique a été effectué en introduisant dans les termes de la formule (I.41') relatifs aux deux raies R(2) un coefficient γ égal à $0,50 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la largeur des raies R(2) à la pression atmosphérique ([51], p. 863).

Sur la figure 29, la courbe en trait continu a été tracée de cette manière. La courbe en pointillé correspond à $\gamma = 0$. On voit que, par suite de l'importante divergence entre les deux courbes, il n'est pas possible ici de négliger la largeur de raie.

3. Détermination des éléments de matrice vibrationnelle du moment dipolaire et de l'influence de l'interaction vibration-rotation. — Le calcul théorique de l'indice a été comparé aux résultats expérimentaux en utilisant la méthode des moindres carrés.

Nous avons vu (III.4) que $(n-1)_{VR}$ pouvait s'écrire, pour la transition $1 \rightarrow 0$,

$$[n(\nu) - 1]_{VR} = |R^{10}|^2 [A(\nu) - c_1 B(\nu) + c_2 C(\nu)].$$

Les termes B et C traduisent l'influence de la rotation sur la vibration.

Soit $[n'(\nu) - 1]_{VR}$ la contribution de la bande fondamentale à l'indice, déterminée en retranchant des valeurs expérimentales les valeurs de $(n-1)_E + (n-1)_R$ données par la courbe de la figure 6. Pour tenir compte de l'éventualité d'une erreur expérimentale systématique qui pourrait fausser de la même manière toutes les valeurs expérimentales, nous avons ajouté à l'indice théorique un paramètre d .

En posant

$$a = |R^{10}|^2, \quad b = -|R^{10}|^2 c_1, \quad c = |R^{10}|^2 c_2,$$

nous avons

$$[n(\nu) - 1]_{VR} = a A(\nu) + b B(\nu) + c C(\nu) + d.$$

La méthode des moindres carrés conduit à ajuster a, b, c, d de façon à minimiser la somme S des carrés des écarts entre l'expérience et la théorie,

$$S = \sum \{ [n' - 1]_{VR} - a A - b B - c C - d \}^2,$$

les sommations s'effectuant sur toutes les fréquences des points expérimentaux. On est donc conduit à résoudre le système linéaire $\partial S / \partial a = 0, \partial S / \partial b = 0, \dots$, qui s'écrit

$$(III.8) \quad \begin{aligned} \sum [n' - 1]_{VR} A - a \sum A^2 - b \sum AB - c \sum AC - d \sum A &= 0, \\ \sum [n' - 1]_{VR} B - a \sum AB - b \sum B^2 - c \sum BC - d \sum B &= 0, \\ \sum [n' - 1]_{VR} C - a \sum AC - b \sum BC - c \sum C^2 - d \sum C &= 0, \\ \sum [n' - 1]_{VR} - a \sum A - b \sum B - c \sum C - d \sum 1 &= 0. \end{aligned}$$

La théorie des moindres carrés permet également d'estimer la précision des résultats obtenus (voir, par exemple, [59], p. 202) ; l'erreur quadratique moyenne sur a est donnée par

$$Q_a = \sqrt{\frac{\lambda \sum_i (T_i - \bar{E}_i)^2}{n - m}},$$

où $\sum_i (T_i - \bar{E}_i)^2$ représente la somme des carrés des écarts entre les points théoriques et les points expérimentaux, n le nombre de points, m le nombre de paramètres inconnus à déterminer, λ le mineur du coefficient de a de l'équation $\partial S / \partial a = 0$ dans le déterminant des coefficients des inconnus, divisé par ce déterminant.

1. Transition $\nu' = 1, \nu'' = 0$. — Le calcul de a, b, c, d a été fait en utilisant, d'une part, les mesures au centre de l'intervalle entre deux raies, d'autre part, les mesures par spectres cannelés ; les deux séries de mesures ont été traitées séparément.

a) *Mesure au milieu de l'intervalle séparant deux raies.* — Le calcul par la méthode des moindres carrés a été effectué sur les résultats expérimentaux du

FIG. 30. — En abscisse, m ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$. a) $|R^{10}|^2 = 5,195 \cdot 10^{-3}$ (debyes)², $c_1 = c_2 = 0$; b) $|R^{10}|^2 = 5,606 \cdot 10^{-3}$ (debyes)², $c_1 = 3,10 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 0$; c) $|R^{10}|^2 = 5,590 \cdot 10^{-3}$ (debyes)², $c_1 = 3,15 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 2,57 \cdot 10^{-4}$; d) $|R^{10}|^2 = 5,162 \cdot 10^{-3}$ (debyes)², $c_1 = 2,51 \cdot 10^{-2}$, $c_2 = 2,70 \cdot 10^{-4}$.

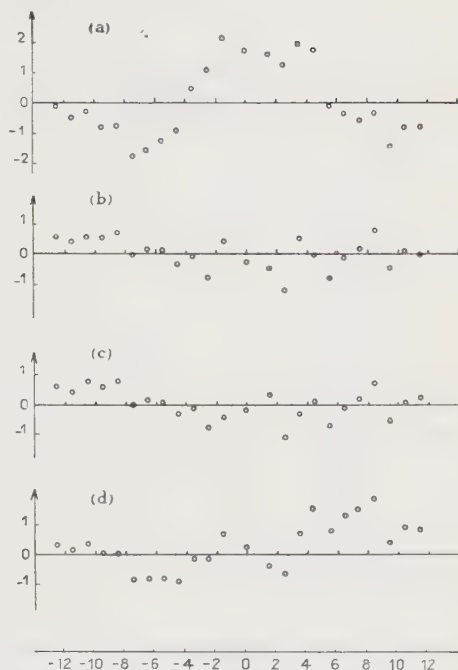


tableau III. Le résultat est porté dans le tableau V.

Nous avons tout d'abord déterminé a et d en négligeant les fonctions B et C , puis en négligeant C seulement et enfin en tenant compte de A, B, C .

Les écarts $(n - 1)_{\text{théorique}} - (n - 1)_{\text{expérimental}}$ ont été portés sur la figure 30 à a pour les trois cas. Dans le premier cas ($B = 0, C = 0$), la divergence est très forte entre la théorie et l'expérience. Pour les deux autres cas ($C = 0$ et $C \neq 0$), l'accord est bien meilleur.

La nécessité d'introduire au moins le terme d'interaction vibration-rotation B

TABLEAU V. — *Eléments de matrices pour la fondamentale*

$$|\mathcal{M}_0^1(m)|^2 = |R^{10}|^2 (1 - c_1 m + c_2 m^2)$$

		$ R^{10} ^2 \cdot 10^3$ (debyes) ²	$c_1 \cdot 10^2$	$c_2 \cdot 10^4$	$d \cdot 10^6$
Mesures au centre de l'intervalle séparant les raies	a) Avec A	5,20			-0,51
	b) Avec A et B	5,61	3,10		-0,27
	c) Avec A, B et C	5,59 $\pm 0,06$	3,15 $\pm 0,25$	2,6	-0,27 $\pm 0,10$
Spectre canné	d) Méthode appro- chée	5,16	2,45	3,8	
	e) Méthode correcte	5,16 $\pm 0,03$	2,51 $\pm 0,05$	2,7	

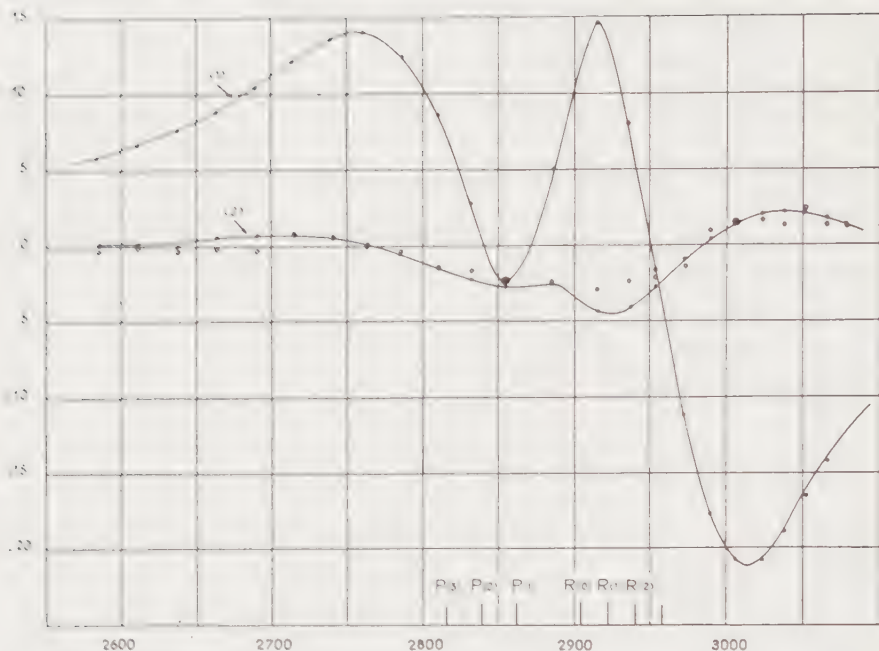


Fig. 31. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $(n-1)_{VR} \cdot 10^6$. Courbe (1), sans interaction VR ; courbe (2), terme d'interaction VR ; • théorie, o expérience.

apparaît ici clairement. Par contre, la détermination du coefficient c_2 est très imprécise ; son influence n'excède pas l'ordre de grandeur de la précision relative des mesures. Le terme d n'est pas nul, mais il ne dépasse pas l'ordre de grandeur de la précision absolue que l'on peut attendre.

Sur la figure 31 nous avons porté les valeurs de $|R^{10}|^2 A(\nu)$ [points sur la courbe (1)], qui correspondent à $(n-1)_{VR}$ en l'absence d'interaction vibration-rotation, et les valeurs de $|R^{10}|^2 c_1 B(\nu)$ [points sur la courbe (2)], c'est-à-dire la partie de $(n-1)_{VR}$ traduisant l'interaction vibration-rotation, le troisième terme en c_2 de (111.4) étant négligeable. Les courbes (1) et (2) sont naturellement des courbes fictives, comme la courbe en pointillé de la figure 8. Les valeurs de $|R^{10}|^2$ et de c_1 sont celles calculées en tenant compte de c_2 [valeurs c) du tableau V].

Nous avons également porté sur ce graphique les points $(n-1)_{VR}$ expérimental — $|R^{10}|^2 A(\nu)$. On constate qu'ils se placent assez bien sur la courbe (2), conformément à la théorie. Nous voyons que l'interaction vibration-rotation a pour effet de relever légèrement la courbe de dispersion au début de la branche P du côté des faibles fréquences et, au contraire, de diminuer assez fortement la dispersion dans la branche R.

b) *Dispersion entre les raies.* — Les résultats obtenus par cette méthode sont certainement plus précis. En effet, le nombre de points expérimentaux est élevé (500 environ) et les variations d'indice enregistrées sont beaucoup plus fortes. Pour mettre en évidence l'influence de l'interaction rotation-vibration, on peut déterminer directement pour chaque raie, mais d'une manière un peu approchée,

TABLEAU VI

m	(I)	(II)	(II) — (I)
	$ \mathbb{A}_0^1(m) ^2 \cdot 10^3 \text{ (debyes)}^2$ Expérience	$ \mathbb{A}_0^1(m) ^2 \cdot 10^3 \text{ (debyes)}^2$ Théorie	
— 9	6,28	6,45	0,17
— 8	6,77	6,31	— 0,46
— 7	5,72	6,14	0,42
— 6	5,85	5,98	0,13
— 5	6,04	5,84	— 0,20
— 4	5,52	5,69	0,17
— 3	5,72	5,55	— 0,17
— 2	5,54	5,41	— 0,13
— 1	5,49	5,28	— 0,21
1	5,16	5,02	— 0,14
2	4,49	4,91	0,42
3	4,72	4,79	0,07
4	4,69	4,68	— 0,01
5	4,40	4,58	0,18
6	4,43	4,47	0,04
7	4,39	4,37	— 0,02
8	4,64	4,29	— 0,35
9	4,21	4,18	— 0,03
10	3,93	4,09	0,16
Ecart moyen = $0,18 \cdot 10^{-3} \text{ (debyes)}^2$			

les éléments de matrice $|\mathbb{A}_0^1(m)|^2$ définie par (III.2). En effet, pour calculer la variation d'indice au voisinage d'une raie m , on peut, en première approximation, considérer comme négligeables les termes autres que le terme correspondant à la raie m dans $B(\nu)$ et $C(\nu)$ définis par (III.3) et écrire

$$B(\nu) \simeq m A(\nu), \quad C(\nu) \simeq m^2 A(\nu),$$

d'où

$$(n - 1)_{VR} \sim A(\nu) |R^{10}|^2 (1 - c_1 m + c_2 m^2)$$

et

$$(III.9) \quad (n - 1)_{VR} \simeq A(\nu) |\mathbb{A}_0^1(m)|^2,$$

à condition que $(n - 1)_{VR}$ soit mesuré au voisinage de la raie m .

Le tableau VI montre les résultats obtenus en utilisant pour déterminer $|\mathbb{A}_0^1(m)|^2$ les points expérimentaux compris entre les milieux de deux intervalles consécutifs $m + 1$, m et $m, m - 1$.

La figure 32 met en évidence la variation de $|\mathbb{A}_0^1|^2$ avec le nombre m , c'est-à-dire l'influence de la rotation. Cette variation est presque linéaire, l'influence du terme $c_2 m^2$ étant très faible. La parabole passant par les points de la figure a été calculée par la méthode des moindres carrés et a fourni les valeurs $d)$ de $|R^{10}|^2$, c_1 et c_2 du tableau V.

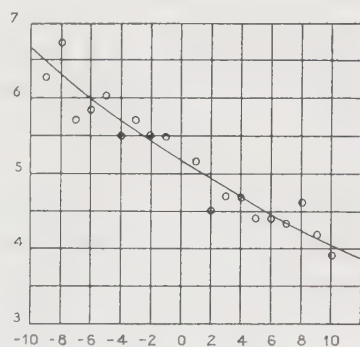


FIG. 32. — En abscisse, m ;
en ordonnée, $|\mathbb{A}_0^1|^2 \cdot 10^3 \text{ (debyes)}^2$.

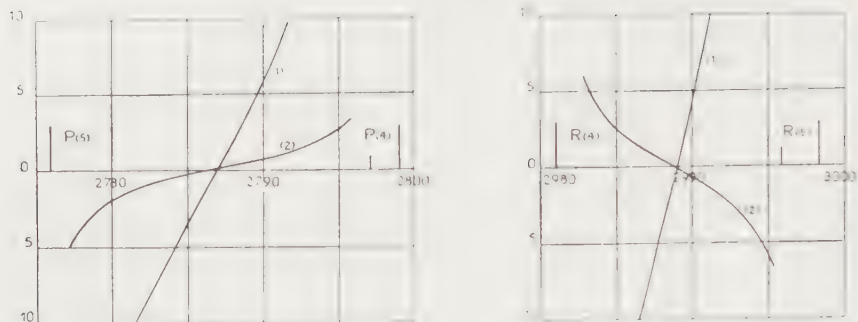


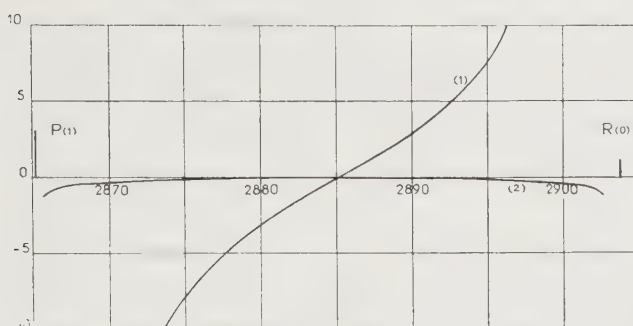
FIG. 33. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$.

Pour obtenir un résultat plus précis, le calcul par la méthode des moindres carrés a été fait en utilisant l'expression exacte (III.4) [avec $d = 0$ puisque ce sont des mesures relatives] appliquée à la totalité des points expérimentaux (environ 500). Le résultat est porté dans le tableau V [ligne e]. On remarquera que les valeurs trouvées sont peu différentes de celles obtenues d'une façon approchée.

Par contre, la différence est plus importante entre ces valeurs et celles obtenues par la première méthode. La figure 30d montre les écarts entre la théorie et l'expérience au milieu du centre de l'intervalle séparant deux raies consécutives lorsqu'on calcule l'indice avec les valeurs e) du tableau V. On voit que les écarts sont encore dans la limite des fluctuations dues aux erreurs expérimentales.

Cependant le calcul d'erreur de la théorie des moindres carrés fournit une erreur probable beaucoup plus faible que les différences entre les valeurs de R^{10-2} et de c_1 déterminées par les deux méthodes. Cette divergence pourrait s'expliquer par la non-validité de la formule de Kramers. En effet, dans la première méthode (mesure au centre de l'intervalle séparant deux raies consécutives), les deux raies de part et d'autre du point où l'on fait la mesure ont des intensités assez voisines et leur contribution à la valeur de l'indice s'annule en grande partie. Il n'en est pas de même pour les raies plus lointaines qui présentent des différences d'intensités beaucoup plus grandes. Donc la première méthode fait intervenir de façon prépondérante les termes de la formule de dispersion pour lesquels $\nu_i^2 - \nu^2$ est grand. Au contraire, la deuxième méthode (méthode du spectre cannelé), par laquelle on mesure la dispersion entre deux raies voisines, en s'approchant de leurs centres, fait intervenir surtout ces deux raies, la dispersion due aux autres étant beaucoup plus faible. Ce sont donc surtout les termes où $\nu_i^2 - \nu^2$ est petit qui sont prépondérants. La divergence entre les deux séries de mesures pourrait alors provenir du fait que les termes de la formule de dispersion ne sont pas exactement de la forme $1/(\nu_i^2 - \nu^2)$. Notons cependant que les deux méthodes mettant en jeu des procédés de mesure assez différents, une erreur expérimentale systématique est une hypothèse qui ne peut être complètement exclue.

L'interaction vibration-rotation a pour effet d'augmenter la dispersion entre les raies de la branche P et de la diminuer entre les raies de la branche R, comme on

FIG. 34. — En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\Delta n \cdot 10^6$.

s'en rend compte sur la figure 33 où sont tracées, comme exemples, les courbes $|R^{10}|^2 A(\nu)$ [courbes (1)], $|R^{10}|^2 B(\nu)$ [courbes (2)] entre les raies P(4) et P(5) et les raies R(4) et R(5). Dans la lacune centrale ces effets se compensent dans une certaine mesure et l'influence de l'interaction rotation-vibration est très faible (fig. 34).

c) *Détermination du coefficient θ .* — Le coefficient θ , défini par la relation $0 = M_0/M_1 r_e$, a été déterminé en utilisant la théorie de l'oscillateur harmonique perturbé (§ I.3.4 a).

En utilisant la formule (I.46 a) on trouve, en prenant la moyenne des constantes de H - ^{35}Cl et H - ^{37}Cl , compte tenu des proportions relatives des deux isotopes,

$$F_0^1 = 1 - (2,718 \theta + 0,0689) 10^{-2} \text{ m} + (2,008 \theta^2 + 1,018) 10^{-4} \text{ m}^2.$$

Le coefficient c_1 , connu expérimentalement, permet de calculer θ avec son signe,

$$(III.10) \quad 2,718 \theta + 0,0689 = 10^2 c_1.$$

La valeur absolue de θ peut également être calculée par l'équation

$$(III.11) \quad 2,008 \theta^2 + 1,018 = 10^4 c_2.$$

Le tableau VII donne les valeurs de θ déterminées par les diverses mesures dans la fondamentale. θ_1 est la valeur de θ calculée par l'équation (III.10) et θ_2 par l'équation (III.11). La valeur θ_1 est beaucoup plus précise que la valeur θ_2 . On voit que les valeurs absolues de θ_1 et θ_2 déterminés par la méthode du spectre cannelé sont très voisines. Cette méthode étant la plus précise, l'accord avec la théorie peut être considéré comme très bon et nous retiendrons comme valeur la plus probable $\theta = 0,899$.

TABLEAU VII. — Valeurs de $\theta = M_0/M_1 r_e$

	A partir de c_1	A partir de c_2
Mesures au centre de l'intervalle séparant les raies	$\theta_1 = 1,13$	$\theta_2 = \pm 0,88$
Spectre cannelé	$\theta_1 = 0,899$	$\theta_2 = \pm 0,91$

2. **Transition** $v' = 2$, $v'' = 0$. — La dispersion étant beaucoup plus faible, la précision relative est moins bonne. La méthode des moindres carrés a été appliquée à l'ensemble des points expérimentaux situés assez loin du centre des raies R(2) pour pouvoir négliger l'influence de la fente (tableau IV). Le nombre des équations (III.8) se réduit à 2 car, d'après (III.6'), nous avons posé

$$n(v) - 1 = |\mathbb{M}_0^2(3)|^2 A'(v) + n' - 1.$$

Ainsi sont obtenues les valeurs de $|\mathbb{M}_0^2(3)|^2$ et de $n' - 1$ du tableau VIII. Les mesures de Rollefson [43] dans la région de la première harmonique ne montrent aucune dispersion due à cette bande et donnent pour $n - 1$ la valeur 440,10 égale à $n' - 1$, aux erreurs d'expérience près.

TABLEAU VIII. — *Eléments de matrice pour la première harmonique*

$ \mathbb{M}_0^2(3) ^2 = (4,72 \pm 0,25) 10^{-5} \text{ (debye)}^2$
$ R^{20} ^2 = 4,80 \cdot 10^{-5} \text{ (debye)}^2$ (avec $\theta = 0,899$)
$n' - 1 = (440,18 \pm 0,04) 10^{-6}$

La valeur du carré $|R^{20}|^2$ de l'élément de matrice est calculée par la formule (I.45) en utilisant dans l'expression (I.46c) de F_0^2 la valeur de θ trouvée précédemment ⁽²⁾.

3. **Comparaison aux mesures d'intensité.** — Les mesures de dispersion conduisant à la détermination des mêmes grandeurs moléculaires que les mesures d'intensité, il est intéressant de comparer les résultats des deux méthodes.

Bourgin [55] et Dunham [26, 27] ont mesuré respectivement les intensités de la fondamentale et de la première harmonique. Leur précision est médiocre. Penner & Weber [56] ont mesuré les intensités de ces deux bandes, en élargissant les raies par un gaz étranger, de façon à faire disparaître la structure fine. Benedict, Herman, Moore & Silverman [50, 51] ont mesuré les intensités de chaque raie de la fondamentale et des deux premières harmoniques ⁽³⁾.

Tous ces auteurs ont mesuré le coefficient d'absorption intégré défini pour une bande ou une raie par

$$\alpha = \int \chi(v) dv,$$

où $\chi(v)$ est le coefficient d'absorption. L'intégration est effectuée sur toute l'étendue spectrale où l'absorption de la bande ou de la raie est sensible. Nous avons calculé α pour la bande totale à partir de nos résultats et à l'aide de la formule donnée par Herman & Wallis [34].

(2) La valeur donnée pour $|R^{20}|^2$ dans la référence [54] est plus faible, car nous n'avions pas tenu compte de la largeur de la raie R(2) dans les calculs.

(3) Les résultats sur les deux premières harmoniques, non encore publiés lors de la rédaction de ce mémoire, nous ont été communiqués grâce à l'obligeance du Professeur S. Silverman à qui nous exprimons toute notre reconnaissance.

Pour la transition $v \rightarrow v'$, on a

$$\alpha_v^{v'} = \frac{8 \pi^3 N}{3 h c} |R^{v'v}|^2 \left\{ \omega_v^{v'} (1 - c_1) + (B_{v'} + B_v) \left[1 - c_1 \left(1 + \frac{Y(v,1)}{Z_v} \right) \right] + \right. \\ \left. + (B_{v'} - B_v) \left[1 - c_1 + \frac{Y(v,1)}{Z_v} (1 - 2c_1) \right] \right\},$$

$$\text{où } \omega_v^{v'} = \omega_e (v' - v) [1 - x_e (v' + v + 1)], \quad Z_v = (1 + \frac{1}{3} \sigma_v - \frac{1}{15} \sigma_v^2) \frac{1}{\sigma_v},$$

$$Y(v,1) = (1 - \frac{1}{15} \sigma_v^2 - \frac{1}{13} \sigma_v^3) \frac{1}{\sigma_v^2}, \quad \sigma_v = \frac{h c B_v}{k T}.$$

c_1 est toujours le coefficient de m dans (III.2). Nous avons négligé le coefficient c_2 et les termes correspondant à la lumière diffusée.

Les différentes valeurs de α à 300°K sont portées dans le tableau IX. Nous avons ajouté les valeurs calculées à partir des mesures de Rollefson [43].

TABLEAU IX. — Intensités des bandes fondamentale et première harmonique de HCl à 300° K

	Bourgin 1928	Dunham 1929	R. & A. H. Rollefson 1935	Penner & Weber 1953	Benedict, Herman, Moore & Silverman 1956	Nos mesures 1956
α_0^1 (cm ⁻² .atm ⁻¹)	154		171	158	130	160 ± 2 ⁽⁴⁾ 149 ± 1 ⁽⁵⁾
α_0^2 (cm ⁻² .atm ⁻¹)		2,49		3,64	2,87	$2,78 \pm 0,15$

4. **Moment dipolaire de HCl.** — A l'aide des résultats obtenus précédemment, nous sommes en mesure d'étudier la variation du moment dipolaire en fonction de la distance internucléaire au voisinage de la position d'équilibre, en utilisant, soit l'approximation de l'oscillateur harmonique perturbé, soit celle de l'oscillateur de Morse.

Dunham [26, 27] avait déjà fait une tentative de ce genre sur des résultats expérimentaux peu précis et avec une théorie insuffisante.

Penner & Weber [56] ont obtenu des résultats certainement meilleurs en utilisant leurs propres valeurs expérimentales et la théorie de Crawford & Dinsmore [28]. Cependant, ils n'ont pas pris en considération l'effet d'interaction vibration-rotation et l'ambiguïté de signe sur les deux premières dérivées du moment dipolaire ne pouvait être levée. Les théories récentes et les mesures d'intensité ou de dispersion en structure fine permettent au contraire une meilleure approche du problème [54].

Ayant déterminé, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les carrés des éléments de matrice pour les transitions 1-0 et 2-0, nous limitons le développement du moment dipolaire (I.30) aux trois premiers termes :

⁽⁴⁾ Mesures au centre de l'intervalle séparant les raies.

⁽⁵⁾ Spectre cannelé.

$$M = M_0 + M_1(r - r_e) + M_2(r - r_e)^2.$$

Nous avons un système de deux équations à résoudre en M_1 et M_2 ,
 (III.12) $|R^{10}|^2 = (A_1^{10} M_1 + A_2^{10} M_2)^2$, $|R^{20}|^2 = (A_1^{20} M_1 + A_2^{20} M_2)^2$
 avec, dans le cas de l'oscillateur harmonique,

$$A_i^{v'v} = \alpha^{i/2} R_i^{v'v},$$

où α est donné par (I.36) et les $R_i^{v'v}$ par (I.38).

Dans le cas de l'oscillateur de Morse, on a $A_i^{v'v} = S_i^{v'v}$, où les $S_i^{v'v}$ sont donnés par (I.40) et (I.41) pour $i = 1$ et 2 .

Le tableau X donne les valeurs des $R_i^{v'v}$ et $S_i^{v'v}$ calculées pour H^{35}Cl , l'effet isotopique étant négligeable par rapport à la précision des mesures.

TABLEAU X

	v = 1	v = 2	v = 3		v = 1	v = 2
R_1^{v0}	0,712 5	-0,042 95	0,011 9	S_1^{v0} (cm)	$7,588 \cdot 10^{-10}$	$7,080 \cdot 10^{-11}$
R_2^{v0}	0,311 3	0,675 6	-0,117	S_2^{v0} (cm ²)	$3,920 \cdot 10^{-19}$	$-7,831 \cdot 10^{-19}$
R_3^{v0}	2,121	0	0,866			

Le signe du rapport M_1/M_0 est déterminé par le signe de θ et est donc +.

Les équations (III.12) donnent deux solutions, suivant le signe de R^{10}/R^{20} . Pour chacune de ces solutions, l'expression (I.44 d) de θ permet de calculer M_0 . Dans le tableau XI sont portées les valeurs de M_0 , M_1 , M_2 pour l'approximation de l'oscillateur harmonique et celle de l'oscillateur de Morse, avec $\theta = 0,899$; ces deux approximations donnent des résultats voisins pour M_0 et M_1 mais très différents pour le coefficient M_2 . La forme de la fonction d'onde utilisée dans le

TABLEAU XI. — Coefficient du développement du moment dipolaire (3 termes)

	Oscillateur harmonique perturbé				Oscillateur de Morse		Mesures de constante diélectrique (d'après Altshuller [49])
$ R^{10} ^2$	$5,59 \cdot 10^{-3}$ (debye) ²	$5,16 \cdot 10^{-3}$ (debye) ²	$5,16 \cdot 10^{-3}$ (debye) ²	$5,16 \cdot 10^{-3}$ (debye) ²			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	
Signe de R^{10}/R^{20}	+	—	+	—	+	—	
M_0 (debye)	1,044	1,137	1,001	1,095	0,986	1,087	1,085 1,080 1,074
M_1 (debye/Å)	0,911	0,993	0,874	0,956	0,861	0,949	
M_2 (debye/Å ²)	1,437	-0,309	1,415	-0,331	1,669	-0,033 6	

avec $\theta = 0,899$ et $|R^{20}|^2 = 4,87 \cdot 10^{-5}$ (debye)²

calcul des éléments de matrice a donc une importance beaucoup plus grande que dans le calcul des fréquences.

D'autre part, par des mesures de la constante diélectrique de HCl on a pu calculer le moment dipolaire permanent. Il n'est pas égal au moment dipolaire à l'équilibre M_0 , par suite de l'anharmonicité de la fonction potentielle. En effet le moment dipolaire permanent $\overline{M}$ dans l'état fondamental de la molécule s'écrit

$$\overline{M} = M_0 \int \psi_0^* \psi_0 d\tau + M_1 \int \psi_0^* (r - r_e) \psi_0 d\tau + \dots$$

En se limitant aux deux premiers termes du développement et en utilisant les fonctions d'onde (I.35) de l'oscillateur harmonique perturbé, on trouve

$$\overline{M} = M_0 - \frac{3}{2} \frac{b}{\alpha^{1/2}} M_1.$$

Les termes du second ordre ont été négligés. En prenant $M_1 = 0,9$ debye/Å, on a $\overline{M} - M_0 = 0,015$ debye.

Les valeurs de M_0 portées dans la dernière colonne du tableau XI sont déduites des valeurs données par Altshuller [49], desquelles nous avons retranché 0,015 debye.

L'examen du tableau XI montre que lorsqu'on utilise pour $|R^{10}|^2$ la valeur $5,16 \cdot 10^{-3}$ (debye)², la plus précise, les solutions correspondant à $R^{10}/R^{20} < 0$ donnent pour M_0 des valeurs très voisines de celles déterminées par les mesures de constante diélectrique. Aussi ces solutions sont-elles les plus probables.

D'autres considérations peuvent nous guider : en effet, Mulliken [57] a discuté la forme probable de la courbe de variation du moment dipolaire lorsque r varie de 0 à ∞ . Pour $r=0$, il est raisonnable d'admettre qu'il est nul, de même pour $r=\infty$, car l'on sait que HCl se dissocie en atomes neutres ([27], p. 1354). Il est également probable qu'il n'existe qu'un seul maximum et l'allure générale de la variation de M est représentée par la courbe de la figure 35.

Nous savons avec certitude que $M_1/M_0 > 0$; la position d'équilibre se trouve donc à gauche du maximum. Si $R^{10}/R^{20} < 0$ la concavité de la courbe se trouve dirigée vers le bas, ce qui semble satisfaisant si l'on admet que la position d'équilibre est proche du maximum, comme sur la figure 35. Avec cette supposition, la parabole représentant la variation de M passe par un maximum égal à 12,2 debyes pour l'oscillateur de Morse, tandis que ce maximum n'est égal qu'à 1,96 debye pour l'oscillateur harmonique perturbé. Cette dernière valeur est beaucoup plus vraisemblable puisque, si la liaison était entièrement polaire, le moment dipolaire à la position d'équilibre serait de 6 debyes environ et qu'il est peu probable que cette valeur puisse être beaucoup dépassée pour $r > r_e$. La théorie de l'oscillateur harmonique perturbé paraît donc conduire à de meilleurs résultats. Sur la figure 36 est portée la variation de $M - M_0$ au voisinage de la position d'équilibre. Les valeurs de M_1 et de M_2 utilisées sont celles des colonnes (3), (4),

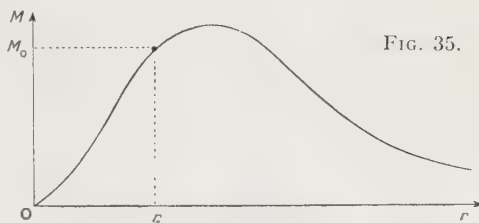


FIG. 35.

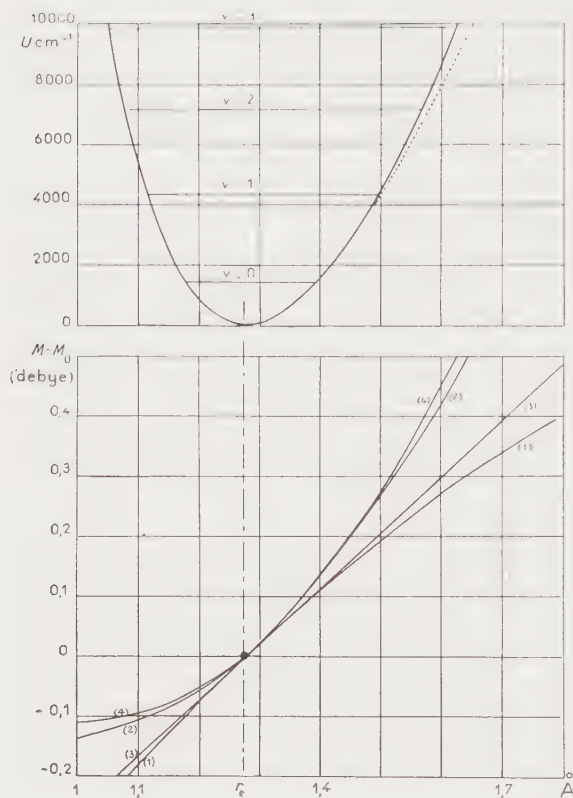


FIG. 36. — En pointillé, courbe de Morse.

(5) et (6) du tableau XI. Les courbes (1) et (2) représentent la variation de $M - M_e$ dans l'approximation de l'oscillateur harmonique perturbé en prenant le rapport R^{10}/R^{20} soit négatif [courbe (1)], soit positif [courbe (2)]. Les courbes (3) et (4) sont tracées dans l'approximation de l'oscillateur de Morse, avec $R^{10}/R^{20} < 0$ [courbe (3)] et $R^{10}/R^{20} > 0$ [courbe (4)].

Sur cette même figure, nous avons porté la courbe de l'énergie potentielle en utilisant, soit la fonction de Morse, soit le développement en série (1.16) jusqu'au terme en $(r - r_e)^4$.

Pour conclure, il apparaît que ce sont les valeurs (4) du tableau XI qui fournissent les résultats les plus cohérents et qui donnent l'allure la plus vraisemblable de la variation du moment dipolaire.

Il est intéressant de connaître l'ordre de grandeur des erreurs commises du fait que l'on néglige les termes de degré supérieur à 3 du développement du moment dipolaire. Par exemple, en supposant connue l'intensité de la deuxième harmonique, nous avons, dans le cas de l'oscillateur harmonique perturbé, à résoudre le système

$$|R^{i0}|^2 = \left| \sum_{j=1}^{j=3} \alpha_j^{i/2} R_j^{i0} M_j \right|^2,$$

où $i = 1, 2, 3$.

TABLEAU XII. — Coefficients du développement du moment dipolaire (4 termes)

	(1)	(2)	(3)	(4)
Signes de R^{10}/R^{20} et R^{10}/R^{30} ..	+ et +	+ et —	— et +	— et —
M_0 (debye)	0,954	0,991	1,138	1,174
M_1 (debye/Å)	0,833	0,865	0,993	1,025
M_2 (debye/Å ²)	1,391	1,410	—0,309	—0,289
M_3 (debye/Å ³)	1,239	0,259	—1,093	—2,073

avec $\theta = 0,899$,
 $|R^{10}|^2 = 5,16 \cdot 10^{-3}$ (debye)²,
 $|R^{20}|^2 = 4,87 \cdot 10^{-5}$ (debye)²,
 $|R^{30}|^2 = 2,66 \cdot 10^{-7}$ (debye)² (d'après Benedict, Herman, Moore & Silverman).

Les résultats sont portés dans le tableau XII. La valeur utilisée pour $|R^{30}|$ est celle donnée par les récents travaux de Benedict, Herman, Moore & Silverman (3). En comparant les valeurs de M_1 et M_2 à celles du tableau XI on voit que l'introduction du terme M_3 apporte une modification importante. La solution avec $R^{10}/R^{20} < 0$ et $R^{10}/R^{20} > 0$ [colonne (3)] est la meilleure comme donnant la valeur de M_0 la plus proche de celles déduites des mesures de constante diélectrique. L'accord est cependant moins bon que dans le cas où l'on se borne à trois termes dans le développement de M . De toute façon, le signe de M_2 reste inchangé.

En résumé, les résultats qui paraissent les plus probables sont :

1° avec trois termes dans le développement du moment dipolaire,

$$M = 1,095 + 0,956 (r - r_e) - 0,331 (r - r_e)^2 ;$$

2° avec quatre termes,

$$M = 1,138 + 0,993 (r - r_e) - 0,309 (r - r_e)^2 - 1,093 (r - r_e)^3,$$

où M est exprimé en debyes et $r - r_e$ en angströms.

Il faut se garder d'oublier que tous ces résultats sont calculés à partir de théories approchées et dont la validité ne peut pas être contrôlée expérimentalement sur les deux seules transitions $0 \rightarrow 1$ et $0 \rightarrow 2$.

D'autre part, nous avons vu qu'il est probable que la formule de dispersion de Kramers n'est pas rigoureusement exacte et que, de ce fait, il peut y avoir quelque incertitude sur les valeurs des éléments de matrice.

CONCLUSION

Nous avons mis au point un interféromètre du type Michelson permettant de mesurer l'indice de réfraction des gaz dans l'infrarouge proche.

Nous avons mesuré l'indice de réfraction entre les raies de la bande fondamentale de vibration de l'acide chlorhydrique et au voisinage de la raie R(2) de la première harmonique, ce qui nous a permis de tracer les courbes de dispersion dans ces régions.

L'application aux résultats expérimentaux des récents développements théoriques sur le calcul des intensités nous a permis de déterminer les éléments de matrice vibrationnelle du moment dipolaire électrique pour les transitions $0 \rightarrow 1$ et $0 \rightarrow 2$ et la grandeur de l'influence de l'interaction vibration-rotation sur les intensités des raies. Nous avons pu également donner des valeurs probables pour les premiers termes du développement en série du moment dipolaire électrique au voisinage de la position des noyaux.

Enfin nous avons remarqué quelques divergences entre la théorie et l'expérience, qui pourraient s'expliquer par le fait que la courbe de dispersion ne suit pas rigoureusement la forme donnée par la formule de Kramers.

RÉFÉRENCES

- [1] L. ROSENFELD, *Théorie des électrons*, éd. Hermann, Paris, 1951.
- [2] H. A. KRAMERS & W. HEISENBERG, *Zeits. Physik*, t. **31**, 1925, p. 681.
- [3] P. A. M. DIRAC, *Proc. Royal Soc.*, t. **114**, 1927, p. 710.
- [4] S. M. NEAMTAN, *Phys. Review*, t. **92**, 1953, p. 1362.
- [5] S. M. NEAMTAN, *Phys. Review*, t. **94**, 1954, p. 327.
- [6] W. HEITLER, *The quantum theory of radiation*, Oxford, 1954.
- [7] V. WEISSKOPF & E. WIGNER, *Zeits. Physik*, t. **63**, 1930, p. 18 et 54 ;
V. WEISSKOPF, *Ann. Physik*, t. **9**, 1931, p. 23.
- [8] M. BORN & E. OPPENHEIMER, *Ann. Physik*, t. **84**, 1927, p. 457.
- [9] J. H. VAN VLECK, *Phys. Review*, t. **33**, 1929, p. 467.
- [10] H. RADEMACHER & F. REICHE, *Zeits. Physik*, t. **41**, 1927, p. 453.
- [11] R. DE L. KRONIG & I. I. RABI, *Phys. Review*, t. **29**, 1927, p. 262.
- [12] J. L. DUNHAM, *Phys. Review*, t. **48**, 1932, p. 423.
- [13] F. LEGAY, *Cah. Phys.*, t. **10**, 1956, nos 75-76, p. 11.
- [14] P. M. MORSE, *Phys. Review*, t. **34**, 1929, p. 57.
- [15] C. L. PEKERIS, *Phys. Review*, t. **45**, 1934, p. 98.
- [16] E. FUES, *Ann. Physik*, t. **80**, 1926, p. 367 et t. **81**, 1926, p. 281.
- [17] J. W. LINNETT, *Trans. Faraday Soc.*, t. **36**, 1940, p. 1123.
- [18] M. F. MANNING & F. ROSEN, *Phys. Review*, t. **44**, 1933, p. 953.
- [19] A. S. COOLIDGE, H. M. JAMES & E. L. VERNON, *Phys. Review*, t. **54**, 1938, p. 726.
- [20] H. M. HULBERT & J. O. HIRSCHFELDER, *Jl chem. Physics*, t. **9**, 1941, p. 61.
- [21] E. A. HYLLERAAS, *Zeits. Physik*, t. **96**, 1935, p. 643.
- [22] G. PÖSCHL & E. TELLER, *Zeits. Physik*, t. **83**, 1933, p. 143.
- [23] C. LEROY BECKEL, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1956, p. 553.
- [24] R. MECKE, *Zeits. Elektrochem.*, t. **54**, 1950, p. 38.
- [25] D. DENNISON, *Rev. mod. Physics*, t. **3**, 1931, p. 280.
- [26] J. L. DUNHAM, *Phys. Review*, t. **34**, 1929, p. 438.
- [27] J. L. DUNHAM, *Phys. Review*, t. **35**, 1930, p. 1347.
- [28] B. L. CRAWFORD & H. L. DINSMORE, *Jl chem. Physics*, t. **18**, 1950, p. 983 et 1682.
- [29] R. C. HERMAN & K. E. SHULER, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 481.
- [30] J. E. ROSENTHAL, *Proc. Nat. Ac. Sc.*, t. **21**, 1955, p. 281.
- [31] H. S. HEAPS & G. HERZBERG, *Zeits. Physik*, t. **133**, 1952, p. 48.
- [32] R. C. HERMAN & K. E. SHULER, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 373.
- [33] J. R. OPPENHEIMER, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, t. **23**, 1926, p. 327.
- [34] R. HERMAN & R. F. WALLIS, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 637.
- [35] L. PAULING & E. B. WILSON, *Introduction to quantum mechanics*, éd. McGraw-Hill, New York, 1935.
- [36] R. HERMAN & R. J. RUBIN, *Astrophys. Jl*, t. **121**, 1955, p. 533.
- [37] G. HERZBERG, *Molecular spectra and molecular structure*, éd. van Nostrand, New York, 1951.
- [38] R. COULON, L. GALATRY, B. OKSENGORN, S. ROBIN & B. VODAR, *Jl Phys.* [8], t. **15**, 1954, p. 641.
- [39] L. SPITZER, *Phys. Review*, t. **58**, 1940, p. 348 ;
E. LINDHOLM, *Arkiv Mat. Astron. Fysik* [A], t. **32**, 1946, no 17, p. 1.
- [40] G. AMAT, Contribution à l'étude de l'intensité des bandes d'absorption infrarouge (Thèse 1951), Publ. sc. et techn. du Ministère de l'Air, no 276, Paris, 1953.
- [41] J. KOCH, *Nova Acta Soc. sci. Upsaliensis*, t. **5**, 1909, p. 1.
- [42] C. STATESCU, *Phil. Mag.*, t. **30**, 1915, p. 737.
- [43] R. ROLLEFSON & A. H. ROLLEFSON, *Phys. Review*, t. **48**, 1935, p. 779.
- [44] R. ROLLEFSON & R. HAVENS, *Phys. Review*, t. **57**, 1940, p. 710.
- [45] R. L. KELLY, R. ROLLEFSON & B. S. SCHURIN, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 1595.

- [46] I. M. MILLS, H. W. THOMPSON & R. L. WILLIAMS, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **218**, 1953, p. 29.
- [47] C. F. MEYER & A. A. LEVIN, *Phys. Review*, t. **34**, 1929, p. 44.
- [48] J. C. CUTHBERSON & M. CUTHBERSON, *Phil. Trans.*, t. **213**, 1914, p. 1.
- [49] A. P. ALTSHULLER, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 256.
- [50] W. S. BENEDICT, R. HERMAN, G. E. MOORE & S. SILVERMAN, *Canad. Jl Physics*, t. **34**, 1956, p. 830.
- [51] W. S. BENEDICT, R. HERMAN, G. E. MOORE & S. SILVERMAN, *Canad. Jl Physics*, t. **34**, 1956, p. 850.
- [52] F. LEGAY, *Nuovo Cim. [10]*, t. **2** suppl., 1955, p. 781.
- [53] F. LEGAY, *C. r. Ac. Sc.*, t. **240**, 1955, p. 174.
- [54] F. LEGAY, *C. r. Ac. Sc.*, t. **242**, 1956, p. 1593.
- [55] D. G. BOURGIN, *Phys. Review*, t. **29**, 1927, p. 794.
- [56] S. S. PENNER & D. WEBER, *Jl chem. Physics*, t. **21**, 1953, p. 649.
- [57] R. S. MULLIKEN, *Jl chem. Physics*, t. **2**, 1934, p. 400.
- [58] H. BARRELL & J. E. SEARS, *Phil. Trans. [A]*, t. **238**, 1940, p. 2.
- [59] E. BOREL, R. DELTHEIL & R. HURON, *Probabilités, erreurs*, éd. A. Colin, Paris, 1955.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

« Interaction proton-neutron ».

Vu et approuvé :

Paris, le 2 Mai 1957

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

3872. — Imp. JOUVE, 15, rue Racine, Paris. — 5-1958

